BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON

BERNHARD PRAGER UND **PAUL JACOBSON**

FORTGEFÜHRT VON

FRIEDRICH RICHTER

SIEBZEHNTER BAND

HETEROCYCLISCHE REIHE

VERBINDUNGEN MIT 1 CYCLISCH GEBUNDENEM SAUERSTOFFATOM
STAMMKERNE, OXY-VERBINDUNGEN, MONO- UND
POLY-OXO-VERBINDUNGEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-3.

Photo-Lithoprint Reproduction
EDWARDS BROTHERS, INC.
PUBLISHERS
ANN ARBOR, MICHIGAN
1943

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1933

Ständige Mitarbeiter der Redaktion:

PAUL SCHMIDT
DORA STERN

Mitarbeiter dieses Bandes:

GÜNTHER AMMERLAHN
GREGOR BRILLANT
GEORG COHN
BARUCH GEHL
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
KONRAD ILBERG
KORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
KARL OTT
GERTI RUBENSOHN-WILL
OTTO SACHTLEBEN
MARIE STOJANOVÁ

Vorwort.

Im Mai dieses Jahres trat der langjährige Redakteur des BEILSTEIN-Handbuchs, Professor Dr. B. PRAGER, auf seinen Wunsch in den Ruhestand. Professor PRAGER hat der im Jahre 1897 von der Deutschen Chemischen Gesellschaft ins Leben gerufenen BEILSTEIN-Redaktion seit dem Jahre 1899 angehört. Er war zunächst als Redaktionsassistent P. JACOBSONS mit der Bearbeitung der Ergänzungsbände zur 3. Auflage betraut, seit 1907 verantwortlicher Redakteur der 4. Auflage, deren völlige Neugestaltung nächst P. JACOBSON ihm vor allem zu danken ist. Bis zum Jahre 1923 stand ihm P. JACOBSON, mit dem er in enger Freundschaft verbunden war, noch als beratender Redakteur zur Seite, nach dessen allzu frühem Tode trug er die ständig wachsende Last der Redaktionsleitung ganz allein. Die Deutsche Chemische Gesellschaft besaß keinen treueren Mitarbeiter als B. PRAGER, der in selbstlosester Weise sein ganzes Leben in den Dienst des BEILSTEIN-Werks gestellt hat. Die wissenschaftliche Welt dankt es seinem scharfen, ordnenden Verstand und seinem stets wachen Sinn für Kritik, daß sie im Besitz eines nie versagenden Wegweisers durch das schwer übersehbare Gebiet der organischen Literatur ist. Die Mitarbeiter der Redaktion verlieren in B. PRAGER nicht nur ihren wissenschaftlichen Führer, sondern auch einen väterlich sorgenden, immer um Gerechtigkeit bemühten Vorgesetzten, dessen Andenken sie stets in Ehren halten werden. Der Unterzeichnete, der nach jahrelanger freundschaftlicher Zusammenarbeit mit B. PRAGER als Mitarbeiter am BEILSTEIN-Hauptwerk und später als Redakteur des Ergänzungswerks jetzt mit der verantwortlichen Leitung des gesamten BEILSTEIN-Werks betraut ist, wird bemüht sein, die alte BEILSTEIN-Tradition zu bewahren und das Werk im Sinne seiner Begründer weiterzuführen.

Berlin, im Oktober 1933.

F. Richter.

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

1. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom (Heteroklasse 1 O)[1].

I. Stammkerne.

[1] Verbindungen, die Schwefel, Selen oder Tellur als Ringglieder enthalten, sind den entsprechenden Sauerstoff-Verbindungen systematisch zugeordnet. Vgl. Bd. I, S. 3, § 5.

II. Oxy-Verbindungen.

III. Oxo-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann.d.Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv für Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen von LORENZ CRELL	
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
Atm.	= Atmosphäre
Aufl.	= Auflage
B.	= Bildung
Bd.	= Band
bezw.	= beziehungsweise
D	= Dichte
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	= Einwirkung
Ergw.	= Ergänzungswerk (zu diesem Handbuch)
F	= Schmelzpunkt
gem.	= geminal
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
m-	= meta-
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
%	= Prozent
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
s.	= siehe
S.	= Seite
sek.	= sekundär
s. o.	= siehe oben
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
s. u.	= siehe unten
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer [1]
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.	= vicinal
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wässerig
Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

DRITTE ABTEILUNG.

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

Zur Nomenklatur und Bezifferung. Für die rationelle Benennung und für die Bezifferung heterocyclischer Verbindungen haben sich im Laufe der Zeit gewisse Gebräuche herausgebildet. Näheres darüber findet man im Lehrbuch der Organischen Chemie von V. MEYER und P. JACOBSON, Bd. II, Tl. III [Berlin und Leipzig 1920], S. 29—37. Die dort zusammengestellten Regeln, deren Wiederholung sich hier erübrigt, werden weitgehend auch in diesem Handbuch befolgt.

Näher einzugehen ist hier nur auf den Fall der orthokondensierten Systeme, weil die Fülle des Materials in diesem Gebiete für kompliziertere Fälle eine weitere Ausgestaltung bereits vorhandener Benennungsarten notwendig machte.

Bekanntlich wird die Angliederung („Anellierung") eines Benzolkerns an eine Grundverbindung durch Vorschaltung von „Benzo" vor den Namen der Grundverbindung ausgedrückt; danach kann I Benzofuran, II Dibenzofuran, III Benzocumaron genannt werden.

I. (Formel: CH, CH, O) II. (Formel: O) III. (Formel: CH, CH, O)

Will man bei III zum Ausdruck bringen, daß ein anellierter Naphthalinkern vorhanden ist, so wird dies durch Vorschaltung von „Naphtho" vor den Namen der Grundverbindung Furan erreicht; es ergibt sich die Bezeichnung Naphthofuran [1]). Bei Befolgung des hier erläuterten Anellierungsprinzips zeigt sich nun, daß die allgemein üblichen Bezifferungsgebräuche einer Ergänzung bedürfen. Während bei Systemen, die wie Indol, Chinazolin, Carbazol, Acridin, Thionaphthen einen Trivialnamen mit einer dafür festgesetzten Bezifferung besitzen, alle Derivate leicht gekennzeichnet werden können, treten bei der Bezifferung von Verbindungen mit Anellierungsnamen in gewissen Fällen Schwierigkeiten auf. Es lassen sich zwar

[1]) In der Literatur finden sich Naphtho-Namen, die nach einem anderen (weniger empfehlenswerten) Prinzip als dem oben angeführten der Anellierung gebildet sind, nämlich derart, daß man sich einen Benzolkern durch einen Naphthalinkern ersetzt denkt (vgl. dazu auch Bd. V, S. 12). So wird z. B. IV Naphthochinolin genannt, während sich nach dem Anellierungsprinzip in Analogie zum obigen Naphthofuran-Namen der Name Naphthopyridin oder entsprechend obigem Benzocumaron-Namen der Name Benzochinolin ergibt.

IV. (Formel: N)

V und VI durch die Bezeichnungen 1.2-Benzo-carbazol und 3.4-Benzo-carbazol scharf unterscheiden, und so ist es empfehlenswert, Anellierungsnamen, wenn möglich, durch Zusammenfügen von „Benzo" mit dem Namen einer noch eindeutig benennbaren und beziffer-

baren Grundverbindung aufzubauen. Bei beiden Benzocarbazolen V und VI können auch noch Derivate, die durch Eintritt von Substituenten in die Grundverbindung Carbazol entstehen, deutlich bezeichnet werden, z. B. VII als 4-Brom-1.2-benzo-carbazol, VIII als 2.6-Dibrom-3.4-benzo-carbazol. Befinden sich aber Substituenten in dem Anellanden Benzol, so läßt

sich deren Stellung nicht ohne weiteres ausdrücken. Die eindeutige Kennzeichnung auch in diesen Fällen gelingt nach dem folgenden Verfahren [1]):

Sind beispielsweise beim 1.2-Benzo-carbazol (V) Stellungen im anellierten Benzolkern zu beziffern, so wird statt der Bezeichnung 1.2-Benzo-carbazol die Bezeichnung [Benzo-1′.2′:1.2-carbazol] zugrunde gelegt, die durch das Schema IX erläutert wird. Nunmehr

ergibt sich für X die Bezeichnung 5′-Brom-[benzo-1′.2′:1.2-carbazol], für XI 4.7.3′-Tribrom-[benzo-1′.2′:1.2-carbazol]. — Was hier für Benzocarbazole ausgeführt wurde, gilt analog für Dibenzocarbazole, z. B. 1.2; 7.8-Dibenzo-carbazol. Zur Benennung der in den anellierten Benzolkernen substituierten Verbindungen dient die Bezeichnung [Dibenzo-1′.2′:1.2; 1″.2″:7.8-carbazol], die durch das Schema XII verdeutlicht wird; es ergibt sich daraus für XIII der Name 5′.4″-Dibrom-[dibenzo-1′.2′:1.2; 1″.2″:7.8-carbazol]-sulfonsäure-(3′).

Wie aus IX und XII ersichtlich ist, werden die Ziffern an den Anellierungsstellen möglichst klein gewählt und derart, daß die niedrigste Ziffer des Anellanden Benzol (1′ bezw. 1″) mit einer möglichst niedrigen Ziffer der Grundverbindung Carbazol (1 bezw. 7) zusammenfällt, so daß die Ziffern von Anelland und Grundverbindung an der Verschmelzungsstelle in der gleichen Richtung fortschreiten. Diese für den Anellanden Benzol aufgestellten Regeln können aber nun nicht immer eingehalten werden, wenn es sich um polycyclische oder heterocyclische Anellanden (Naphthalin, Anthracen, Pyridin usw.) handelt, die selbst eine feststehende Bezifferung besitzen. Die Eigenbezifferung dieser Anellanden muß natürlich auch

[1]) Vgl. hierzu R. STELZNER und HEDW. KUH im Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. III [Berlin 1921], S. (21) ff.

in den Anellierungsnamen beibehalten werden. Infolgedessen ergibt sich z. B. für die beiden Naphthocarbazole XIV und XV die eingetragene Bezifferung. Man spricht nun immer diejenige Stelle des Anellanden Naphthalin zuerst aus, die mit einer möglichst niedrig bezif-

XIV. XV.

ferten Stelle der Grundverbindung Carbazol zusammenfällt. Die Verschiedenheit der Isomeren XIV und XV kommt dadurch in den Namen [Naphtho-1'.2':1.2-carbazol] (für XIV) und [Naphtho-2'.1':1.2-carbazol] (für XV) deutlich zum Ausdruck.

XVI. XVII.

Analoge Namen ergeben sich bei heterocyclischen Anellanden, z. B. ist XVI als [Pyridino-2'.3':7.8-chinazolin], XVII als [Pyridino-3'.2':7.8-chinazolin] zu bezeichnen.

In Fällen, wo für eine Verbindung mehrere Anellierungsnamen bildbar sind, werden die Stellungen von Substituenten in den verschieden aufgebauten Namen im allgemeinen

XVIII. XIX.

durch verschiedene Ziffern auszudrücken sein. So kann XVIII 9-Methyl-3.4; 5.6-dibenzoxanthen oder 4-Methyl-[dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.1'':5.6-pyran], XIX 2.5'-Dibrom-[benzo-1'.2':4.5-cumaron][1]) oder 5.7'-Dibrom-[naphtho-2'.1':2.3-furan] genannt werden.

Dieser Sachverhalt ist natürlich keine Eigentümlichkeit der Anellierungsnamen, folgt vielmehr aus der allgemeinen Regel, daß die Bezifferung jeweils mit der Namengebung harmonieren muß.

[1]) **Das Sauerstoffatom im Cumaron ist mit 1 beziffert; vgl. S. 54.**

1. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom (Heteroklasse 1 O)[1].

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n}O$.

1. Äthylenoxyd $C_2H_4O = H_2C\underset{O}{-}CH_2$. *B.* Aus Glykolchlorhydrin (Bd. I, S. 337) und Kalilauge (WURTZ, *A.* **110**, 126; *A. ch.* [3] **69**, 318). Neben Glykol (Bd. I, S. 465) und wenig Bis-[β-oxy-äthyl]-äther $[HO\cdot CH_2\cdot CH_2]_2O$ (Bd. I, S. 468) beim Erhitzen von Glykolchlorhydrin mit Glykolmononatrium auf 130—150° (SCHEITZ, *Z.* **1868**, 379). Beim Erhitzen von Äthylenjodid (Bd. I, S. 99) mit Silberoxyd auf 150° (GREENE, *C. r.* **85**, 624; *J.* **1877**, 522). Aus Äthylenbromid und Silberoxyd bei 250° (GR.). Aus Äthylenbromid oder aus 2-Chlor-1-jod-äthan und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GR.). — *Darst.* Durch Behandeln von [β-Chlor-äthyl]-acetat (Bd. II, S. 128) mit festem Kali unter Kühlung (DEMOLE, *A.* **173**, 125); man trocknet das entweichende Äthylenoxyd durch Leiten über frisch geglühten Natronkalk (ROITHNER, *M.* **15**, 666).

Äthylenoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein brennbares Gas (WURTZ, *A.* **110**, 126). $Kp_{746,5}$: 13,5° (WURTZ, *A.* **110**, 127; *A. ch.* [3] **69**, 318); Kp: 12,5° (PERKIN, *Soc.* **63**, 488). D^0: 0,8945 (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 318); D_4^7: 0,8909, D_{10}^{10}: 0,8824 (P.). Ist im flüssigen Zustand mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (WURTZ, *A.* **110**, 127; *A. ch.* [3] **69**, 318). n_α^7: 1,35816; n_D^7: 1,35965 (P.). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Äthylenoxyd bei konstantem Druck: 312,55 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343), 308,4 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **27**, 374); bei konstantem Volumen: 307,5 Cal. (BER.). Magnetisches Drehungsvermögen: P. Die elektrische Leitfähigkeit des Äthylenoxyds ist verschwindend klein (vgl. BREDIG, *B.* **35**, 271; HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1514). Äthylenoxyddampf wird von Ferrocyanwasserstoffsäure in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Wasserdampf absorbiert (CHRÉTIEN, GUINCHANT, *C. r.* **136**, 1675). Äthylenoxyd liefert bei mehrmonatigem Stehen unter Zusatz geringer Mengen von geschmolzenem Zinkchlorid oder geschmolzenem Ätzkali (WURTZ, *B.* **10**, 90; *Bl.* [2] **29**, 530) oder bei kurzem Erhitzen auf 50—60° unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge (ROITHNER, *M.* **15**, 679) ein Gemisch verschiedener Polymerisationsstufen $(C_2H_4O)_x$ (STAUDINGER, SCHWEITZER, *B.* **62** [1929], 2395). Äthylenoxyd wird beim Durchleiten durch ein auf 400—420° erhitztes Rohr in Acetaldehyd umgelagert (NEF, *A.* **335**, 201). Diese Isomerisation erfolgt auch beim Überleiten über auf 200° erhitztes Aluminiumoxyd (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2017). Bei der Destillation von Äthylenoxyd mit etwas Schwefelsäure oder Zinkchlorid entstehen Acetaldehyd, Diäthylendioxyd $O<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2668) und Acetaldehyd-äthylenacetal $CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}O\cdot CH_2\\ |\\O\cdot CH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2668) (FAWORSKI, Ж. **38**, 743; *C.* **1907** I, 16). Äthylenoxyd reduziert Silbernitratlösung (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 319). Wird beim Stehen der wäßr. Lösung mit Platinmohr zu Glykolsäure oxydiert (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 319). Beim Behandeln der wäßr. Lösung von Äthylenoxyd mit Natriumamalgam entsteht Äthylalkohol (WURTZ, *C. r.* **54**, 280; *A.* **122**, 358; *A. ch.* [3] **69**, 319). Beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Wasser im Druckrohr auf dem Wasserbad entstehen Glykol und „Polyäthylenglykole" (Bd. I, S. 468) (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 329; vgl. STAUDINGER, *B.* **62** [1929], 2395). Beim Stehenlassen

[1]) Verbindungen, die Schwefel, Selen oder Tellur als Ringglied enthalten, sind den entsprechenden Sauerstoff-Verbindungen systematisch zugeordnet. Vgl. Bd. I, S. 3, § 5.

äquimolekularer Mengen Äthylenoxyd und Brom bei 0° entstehen Glykolbromhydrin (Bd. I, S. 338), Äthylenbromid und andere Produkte (DEMOLE, *B.* **9**, 47). Läßt man ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Äthylenoxyd und 1 Mol.-Gew. Brom im verschlossenen Gefäß im Kältegemisch stehen, gießt am nächsten Tage die Flüssigkeit ab und trocknet die zurückbleibenden roten Krystalle zwischen zwei Tonplatten, so erhält man ein bei 65° schmelzendes Dibromid des Diäthylendioxyds $C_4H_8O_2 + Br_2$ (Syst. No. 2668) (WURTZ, *A.* **122**, 354; *A. ch.* [3] **69**, 321; FAWORSKI, Ж. **38**, 747; PATERNÒ, SPALLINO, *G.* **37** I, 107)[1]). Äthylenoxyd liefert mit Jodjodkaliumlösung Jodoform (ROITHNER, *M.* **15**, 666). Bei der Einw. von gasförmigem Chlorwasserstoff (WURTZ, *C. r.* **54**, 281; *A.* **122**, 359) oder kalter Salzsäure (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 338) auf Äthylenoxyd entsteht Glykolchlorhydrin (Bd. I, S. 337). Bei der Einw. von Flußsäure entsteht hauptsächlich Glykol (SWARTS, *C.* **1903** I, 11). Äthylenoxyd gibt mit Überchlorsäure in äther. Lösung den Überchlorsäureester $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot ClO_3$ (Bd. I, **469**) (K. A. HOFMANN, ZEDTWITZ, WAGNER, *B.* **42**, 4390, 4394). Beim Eintragen von Äthylenoxyd in überschüssiges konzentriertes Ammoniak entstehen β-Oxy-äthylamin (Bd. IV, S. 274), Bis-[β-oxy-äthyl]-amin und Tris-[β-oxy-äthyl]-amin (WURTZ, *A.* **114**, 52; *C. r.* **49**, 898; *A.* **121**, 227; *C. r.* **53**, 338; KNORR, *B.* **30**, 910; D. R. P. 97102; *C.* **1898** II, 523). Wasserfreies Äthylenoxyd setzt sich mit trocknem Ammoniak bei 0° unter mäßigem Überdruck nicht um (KNORR, *B.* **32**, 730). Äthylenoxyd vereinigt sich mit Hydrazin zu N.N-Bis-[β-oxy-äthyl]-hydrazin (Bd. IV, S. 553) (KNORR, BROWNSDON, *B.* **35**, 4474). Beim Erwärmen von Äthylenoxyd mit einer Lösung von Natriumdisulfit im Einschlußrohr auf 100° entsteht isäthionsaures Natrium (Bd. IV, S. 13) (ERLENMEYER, DARMSTAEDTER, *Z.* **1868**, 342). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Äthylenoxyd entsteht Äthylenchlorid (WURTZ, *C. r.* **48**, 102; *A.* **110**, 127; *A. ch.* [3] **55**, 429). Äthylenoxyd liefert mit Phosphoniumjodid PH_4I unter Kühlung Äthylenjodid (Bd. I, S. 99) (DE GIRARD, *C. r.* **101**, 478). Feuchtes Äthylenoxyd reagiert mit Calciumchlorid unter Bildung von Calciumhydroxyd und Glykolchlorhydrin (ROITHNER, *M.* **15**, 666). Ähnlich werden aus wäßr. Lösungen von Magnesium-, Aluminium-, Ferri- und Cuprisalzen die Basen gefällt (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 358). Einw. von Natriumäthylat: ROITHNER, *M.* **15**, 673. Beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Phenol im Einschlußrohr auf 150° entsteht Äthylenglykol-monophenyläther (Bd. VI, S. 146) (ROITHNER, *M.* **15**, 674). Die Einw. von Eisessig und von Essigsäureanhydrid auf Äthylenoxyd führt zu Acetaten von Glykol und von „Polyäthylenglykolen" (WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 334; vgl. STAUDINGER, *B.* **62** [1929], 2396). Bei der Einw. von Äthylenoxyd auf Natrium-malonsäurediäthylester in Alkohol entsteht die Natriumverbindung des Butyrolacton-α-carbonsäureäthylesters (Syst. No. 2619) (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 720; **34**, 1971, 1976). Beim Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Methylaminlösung unter starker Kühlung entstehen Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 276) und Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 284) (KNORR, MATTHES, *B.* **31**, 1071). Analog verläuft die Reaktion mit Äthylamin (KNORR, SCHMIDT, *B.* **31**, 1074). Ist das Äthylenoxyd völlig wasserfrei, so erfolgt die Reaktion mit Aminen erst bei höherer Temperatur (KNORR, *B.* **32**, 729). Äthylenoxyd gibt mit konzentrierter wäßriger Trimethylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur Cholin (Bd. IV, S. 277) (WURTZ, *A. Spl.* **6**, 201). Bei mehrstündigem Erwärmen äquimolekularer Mengen Anilin und Äthylenoxyd im Druckrohr auf 50° entsteht [β-Oxy-äthyl]-anilin (Bd. XII, S. 182) (DEMOLE, *B.* **6**, 1024; *A.* **173**, 127). Beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit 4-Amino-benzoesäure im Einschlußrohr auf 50° wird 4-[β-Oxy-äthylamino]-benzoesäure (Bd. XIV, S. 430) erhalten (LADENBURG, *B.* **6**, 130). Reaktion mit Phenylhydrazin: ROITHNER, *M.* **15**, 669. Die Reaktion zwischen Äthylenoxyd und Äthylmagnesiumbromid in äther. Lösung führt zu n-Butylalkohol (Bd. I, S. 367) (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1261; *Bl.* [3] **29**, 946; HENRY, *C. r.* **145**, 155). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Piperidin und Äthylenoxyd im Einschlußrohr auf 100° entsteht N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin (Syst. No. 3038) (ROITHNER, *M.* **15**, 667).

Chloräthylenoxyd $C_2H_3OCl = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CHCl$. *B.* Beim mehrtägigen Erhitzen von 2-Chlor-1-jod-äthen (Acetylenchlorojodid, Bd. I, S. 192) mit dem 50-fachen Vol. Wasser auf 140—160° (SSABANEJEW, *A.* **216**, 268). — Flüssig. Kp: 70—80°. Schwer löslich in Wasser. Reduziert kalte ammoniakalische Silberlösung nicht.

Bromäthylenoxyd $C_2H_3OBr = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CHBr$. *B.* Beim Behandeln von β.β-Dibrom-äthylalkohol (Bd. I, S. 339) mit methylalkoholischer Kalilauge (DEMOLE, *B.* **9**, 51). — Flüssig. Kp: 89—92°. Löst sich in Wasser. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Scheint von Alkalien nicht angegriffen zu werden.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] fanden KEHRMANN, FALKE, *Helv. chim. Acta* **7**, 993 für eine nach den Angaben von WURTZ, *A. ch.* [3] **69**, 321 aus Äthylenoxyd und Brom dargestellte Verbindung die Zusammensetzung $C_4H_8O_2 + HBr + Br_2$. Die Identität der von KEHRMANN, FALKE untersuchten Verbindung mit der von WURTZ scheint nicht ganz festzustehen. Redaktion dieses Handbuchs.

2. Stammkerne C_3H_6O.

1. ***Trimethylenoxyd*** $C_3H_6O = \underset{\lfloor____O____\rfloor}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus γ-Chlor-propylalkohol (Bd. I, S. 356) und festem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 495). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 50°. Mit Wasser mischbar.

β-Chlor-trimethylenoxyd, β-Epichlorhydrin $C_3H_5OCl = \underset{\lfloor____O____\rfloor}{H_2C\cdot CHCl\cdot CH_2}$. *B.* Entsteht neben α-Epichlorhydrin, α- und β-Epijodhydrin, wenn man Chlorjod in gut gekühlten Allylalkohol eintropfen läßt und das hierbei entstehende Gemisch von Reaktionsprodukten in äther. Lösung mit fein gepulvertem Ätznatron behandelt; man wäscht das Produkt mit Wasser und destilliert die über geschmolzenem Kaliumcarbonat entwässerte ätherische Schicht; der bei 116—132° übergehende Anteil wird ½ Stunde mit angesäuertem Wasser erhitzt, wodurch α-Epichlorhydrin in Monochlorhydrin übergeht; man neutralisiert mit Kaliumcarbonat, schüttelt mit Äther aus und fraktioniert den in den Äther übergegangenen Anteil (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 465, 466). — Flüssig. Kp: 132—134°. Viel beständiger als α-Epichlorhydrin. Wird von angesäuertem Wasser selbst bei 4-stdg. Kochen nicht angegriffen. Kaliumcyanid wirkt bei 100° nicht ein. Mit Natrium in Äther oder mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser entsteht Allylalkohol. Liefert mit Phosphorpentachlorid β.γ-Dichlor-propylen $CH_2:CCl\cdot CH_2Cl$ (Bd. I, S. 199).

β-Jod-trimethylenoxyd, β-Epijodhydrin $C_3H_5OI = \underset{\lfloor____O____\rfloor}{H_2C\cdot CHI\cdot CH_2}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp: 172—174° (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 466, 475).

2. ***Methyl-äthylenoxyd, Propylenoxyd*** $C_3H_6O = H_2C\overset{}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}CH\cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. Vgl. darüber LE BEL, *C. r.* **92**, 532; *J.* **1881**, 512.

b) Inaktive Form. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-propanol-(2) (Bd. I, S. 363) mit Kalilauge (OSER, *A. Spl.* **1**, 255) oder mit Bleioxyd und Wasser (KRASSUSKI, Ж. **34**, 307; *C.* **1902** II, 19) bei gewöhnlicher Temperatur. Aus 2-Chlor-propanol-(1) (Bd. I, S. 356) und konz. Kalilauge (HENRY, *C.* **1903** II, 486; *R.* **22**, 332). — Ätherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 35° (O.; H.). D^0: 0,859 (O.). Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (O.). — Propylenoxyd gibt beim Leiten seiner Dämpfe durch ein auf 500° erhitztes Rohr ein Gemisch von zwei Tln. Propionaldehyd und 1 Tl. Aceton (NEF, *A.* **335**, 201). Beim Überleiten über auf 250—260° erhitztes Aluminiumoxyd entstehen Propionaldehyd und kleine Mengen Aceton (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2017). Bei der Oxydation von Propylenoxyd durch Silberoxyd bildet sich Essigsäure (LINNEMANN, *M.* **6**, 369). Beim Behandeln von Propylenoxyd mit Wasser und Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol (LINNEMANN, *A.* **140**, 178). Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd entsteht hauptsächlich 1-Chlor-propanol-(2) (Bd. I, S. 363) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 423; **64**, 108; *B.* **39**, 2785; HENRY, *C.* **1903** II, 486; *R.* **22**, 326; NEF, *A.* **335**, 204). Beim Erwärmen von Propylenoxyd mit Wasser bildet sich Propylenglykol (Bd. I, S. 472) (ELTEKOW, Ж. **14**, 394). Die Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid in Äther führt zu Methyl-propyl-carbinol (Bd. I, S. 384) (HENRY, *C. r.* **145**, 454).

γ-Chlor-propylenoxyd, α-Epichlorhydrin, schlechthin **Epichlorhydrin** genannt $C_3H_5OCl = H_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH\cdot CH_2Cl$. *B.* Läßt sich analog dem α-Epibromhydrin (S. 9) aus Phosphortrichlorid und überschüssigem Glycerin gewinnen (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] **48**, 305; *A.* **101**, 67). Entsteht neben Glycerin (CLAUS, *B.* **10**, 557) beim Behandeln von 1.3-Dichlor-propanol-(2) (Bd. I, S. 364) mit konz. Kalilauge (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 17, 21; *A. Spl.* **1**, 221) oder mit festem Ätznatron (CARIUS, *A.* **134**, 73; PREVOST, *J. pr.* [2] **12**, **160**). Beim Behandeln von 2.3-Dichlor-propanol-(1) (Bd. I, S. 356) mit Kalilauge (MÜNDER, TOLLENS, *Z.* **1871**, 252). — *Darst.* Man löst 200 g wasserfreies Glycerin in dem gleichen Vol. Eisessig und leitet in die Lösung Chlorwasserstoffgas zunächst bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung, sodann auf dem Wasserbade weitere sechs Stunden ein; nach 12-stdg. Stehen wird fraktioniert und die zwischen 160° und 220° übergehende Fraktion unter Umschütteln und Kühlung allmählich mit einer Lösung von 100 g Ätzkali in 200 g Wasser versetzt; das hierbei entstehende Epichlorhydrin läßt sich dem Gemisch durch Äther entziehen (E. FISCHER, Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. [Braunschweig 1922], S. 55; vgl. auch Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 228).

Flüssig. Kp: 118—119° (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 23; *A. Spl.* **1**, 223), 116—118° (FAUCONNIER, *Bl.* [2] **50**, 213), $Kp_{755,5}$: 117° (korr.) (DARMSTAEDTER, *A.* **148**, 122), $Kp_{762,2}$: 116,9° (THORPE, *Soc.* **37**, 206). D_0^0: 1,2040, D_{50}^{50}: 1,1633 (DARMSTAEDTER, *A.* **148**, 122); D_4^0: 1,20313 (THORPE, *Soc.* **37**, 207); D_4^0: 1,2012, D_4^{25}: 1,17323 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 230); D^{11}: 1,194 (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 23; *A. Spl.* **1**, 223); $D_4^{16,1}$: 1,1848; D_4^{20}: 1,1801 (BRÜHL, *B.* **24**, 661).

D_4^{25}: 1,17495 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 401); $D_4^{15,8}$: 1,0593 (SCHIFF, *A.* **220**, 99). Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 23; *A. Spl.* **1**, 223). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 692. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: ODDO, *G.* **32** II, 131. Ionisierungsvermögen des Epichlorhydrins: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 211. $n_\alpha^{16,1}$: 1,43736; $n_D^{16,1}$: 1,43969; $n_\gamma^{16,1}$: 1,44986 (BRÜHL, *B.* **24**, 661). n_D^{25}: 1,43585 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 401). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388. Innere Reibung bei 0° und 25°: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 230.

Epichlorhydrin gibt beim Eintragen in rauchende Salpetersäure bei 0° den Disalpetersäureester des γ-Chlor-propylenglykols (Bd. I, S. 474) (HENRY, *A.* **155**, 166). Beim Erwärmen von Epichlorhydrin mit Salpetersäure (D: 1,38) auf dem Wasserbade entsteht β-Chlor-milchsäure (Bd. III, S. 286) (v. RICHTER, *J. pr.* [2] **20**, 193). Zur Einw. von Natrium auf Epichlorhydrin in Äther vgl. HÜBNER, MÜLLER, *A.* **159**, 186; CLAUS, *B.* **10**, 556; BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 438; TORNÖE, *B.* **24**, 2676; KISHNER, *B.* **25** Ref., 506. Epichlorhydrin wird von Natriumamalgam in wasserhaltigem Äther sehr langsam angegriffen unter Bildung von Allylalkohol (TORNÖE, *B.* **21**, 1290). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Wasser im Einschlußrohr auf dem Wasserbade entsteht als Hauptprodukt 3-Chlor-propandiol-(1.2) (γ-Chlor-propylenglykol, Bd. I, S. 473), daneben werden in geringer Menge Glycerin und 2.3-Dichlor-propanol-(1) (Bd. I, S. 356) erhalten (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 50; *A. Spl.* **1**, 233). Epichlorhydrin liefert mit Chlor im diffusen Licht γ.γ-Dichlor-propylenoxyd (S. 9) (CLOEZ, *A. ch.* [6] **9**, 170). Beim Behandeln mit Brom auf dem Wasserbad entsteht γ-Chlor-x.x.x-tribrom-propylenoxyd (S. 9) neben einem bei 190—195° siedenden Produkt, vielleicht 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) (Bd. I, S. 365) (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **33**, 257; CLOEZ, *A. ch.* [6] **9**, 206). Zur Einw. von Flußsäure auf Epichlorhydrin vgl. PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **24** I, 306; II, 541; SWARTS, *C.* **1903** I, 12. Beim Behandeln von Epichlorhydrin mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 27; *A. Spl.* **1**, 224; HÜBNER, MÜLLER, *A.* **159**, 176) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Epichlorhydrin in Eisessig (DARMSTAEDTER, *A.* **148**, 122) entsteht 1.3-Dichlor-propanol-(2). Beim Behandeln von Epichlorhydrin mit Bromwasserstoffsäure wird 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) (Bd. I, S. 365) erhalten, analog mit rauchender Jodwasserstoffsäure 3-Chlor-1-jod-propanol-(2) (Bd. I, S. 366) (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 28, 29; *A. Spl.* **1**, 225). Über die Einw. von Jodwasserstoffgas auf Epichlorhydrin bei 0° vgl. SILVA, *C. r.* **93**, 420; *J.* **1881**, 511. Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trocknem Kaliumjodid im geschlossenen Gefäß auf 100° entsteht Epijodhydrin (S. 10) (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 35). Epichlorhydrin gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung 1.3-Dichlor-propanol-(2) neben Eisenoxydhydrat; analog verläuft die Umsetzung mit Magnesiumchlorid (DARMST., *A.* **148**, 123). Einw. von unterchloriger Säure auf Epichlorhydrin: CARIUS, *A.* **134**, 73. Epichlorhydrin gibt in Äther mit konz. Überchlorsäure bei 0° bis 5° den α-Überchlorsäureester des γ-Chlor-propylenglykols $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot ClO_3$ (Bd. I, S. 474) (K. A. HOFMANN, ZEDTWITZ, WAGNER, *B.* **42**, 4390). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumdisulfitlösung entsteht das Natriumsalz des α-Schwefligsäureesters des γ-Chlor-propylenglykols $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2H$ (in Bd. IV, S. 16 auf Grund der früheren Auffassung als γ-Chlor-β-oxy-propan-α-sulfonsäure bezeichnet) (DARMSTAEDTER, *A.* **148**, 126; FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61** [1928], 1354). Beim Kochen mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von neutralem Natriumsulfit entsteht das Dinatriumsalz der β-Oxy-propan-α.γ-disulfonsäure (Bd. IV, S. 16) (FR., K., T.; vgl. PAZSCHKE, *J. pr.* [2] **1**, 86). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Epichlorhydrin entsteht der Monoschwefelsäureester des γ-Chlor-propylenglykols (Bd. I, S. 474) (OPPENHEIM, *B.* **3**, 736). Beim Vermischen mit Phosphortrichlorid entsteht ein Additionsprodukt $C_3H_5OCl + PCl_3$ (S. 9) (HANRIOT, *Bl.* [2] **32**, 551). Die Einw. von Phosphorpentachlorid führt zu 1.2.3-Trichlor-propan (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 37). Epichlorhydrin gibt mit starkem wäßrigem Ammoniak die Verbindung $C_6H_{12}O_2NCl$ (S. 9) (DARMSTAEDTER, *A.* **148**, 124). Sättigt man Epichlorhydrin mit Ammoniak und läßt die Lösung in einer Ammoniakatmosphäre längere Zeit stehen, so erhält man Tris-[chlor-oxy-propyl]-amin (Bd. IV, S. 291) (FAUCONNIER, *C. r.* **107**, 115; *B.* **21** Ref., 646). Läßt man auf Epichlorhydrin Hydrazinhydrat einwirken und erwärmt das Reaktionsprodukt (vielleicht $\underset{\smile O \smile}{CH_2\cdot CH}\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$) mit Zinkchlorid auf dem Wasserbade, so erhält man (in geringer Menge) Pyrazol (Syst. No. 3463) (BALBIANO, *B.* **23**, 1105).

Epichlorhydrin gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 190° Methyl-symm.-chlorjodisopropyl-äther (?) $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2I$ (?) (Bd. I, S. 366) (PAAL, *B.* **21**, 2971); analog entsteht mit Äthylbromid bei 200° Äthyl-symm.-chlorbromisopropyl-äther (?) (Bd. I, S. 365) (REBOUL, LOURENÇO, *A.* **119**, 238), mit Äthyljodid bei 200—220° Äthyl-symm.-chlorjodisopropyl-äther (?) (Bd. I, S. 366) (PAAL). Läßt man ein Gemisch von Epichlorhydrin und Allyljodid auf Zink bei 0° tropfen und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entsteht die Verbindung $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ oder $CH_2Cl\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (Bd. I, S. 446) (LOPATKIN, *J. pr.* [2] **30**, 390).

Epichlorhydrin gibt mit methylalkoholischem Kali den α.α'-Dimethyläther des Glycerins (Bd. I, S. 512) (ZUNINO, *R. A. L.* [5] **6** II, 349). Beim Erhitzen gleicher Volume Epichlorhydrin und absol. Alkohol auf 180° wird ein nicht trennbares Gemisch von Glycerindiäthyläther, Dichlorpropanol und Chloroxyäthoxypropan erhalten (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 57; *A. Spl.* **1**, 236; vgl. LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 309). Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Epichlorhydrin entsteht Glycerin-α.α'-diäthyläther (Bd. I, S. 512) (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 61; *A. Spl.* **1**, 238), neben anderen Produkten (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 309; vgl. LAUFER, *J.* **1876**, 343). Beim Behandeln von Epichlorhydrin mit der äquimolekularen Menge Kaliumhydroxyd in 10%iger äthylalkoholischer Lösung entsteht der α.α'-Diäthyläther des Glycerins (Bd. I, S. 512) (ZUNINO, *R. A. L.* [5] **6** II, 348). Beim Erhitzen gleicher Volume Epichlorhydrin und Isoamylalkohol (Fuselöl) im Einschlußrohr auf 220° entsteht als Hauptprodukt der α-Monoisoamyläther des γ-Chlor-propylenglykols (Bd. I, S. 474), daneben werden in geringer Menge 1.3-Dichlor-propanol-(2) und der α.α'-Diisoamyläther des Glycerins (Bd. I, S. 513) erhalten (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 52, 53; *A. Spl.* **1**, 234). Letzterer entsteht als Hauptprodukt, wenn man Epichlorhydrin mit isoamylalkoholischer Kalilösung behandelt (ZUNINO, *R. A. L.* [5] **6** II, 350). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Phenol im Einschlußrohr auf 150° bezw. 160° werden γ-Chlor-propylenglykol-α-phenyläther (Bd. VI, S. 147) (LINDEMAN, *B.* **24**, 2146; E. FISCHER, KRÄMER, *B.* **41**, 2730) und etwas Glycidphenyläther (S. 105) (LI.) gebildet. Beim Stehen von Epichlorhydrin mit Phenol in Gegenwart eines Überschusses von Natronlauge wird Glycidphenyläther erhalten (LI.; BOYD, MARLE, *Soc.* **93**, 840). Beim Erwärmen von Epichlorhydrin mit Phenol und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbade entsteht Glycerin-α.α'-diphenyläther (Bd. VI, S. 149) (LI.; BOYD, MA., *Soc.* **93**, 840; vgl. BOYD, MA., *Soc.* **95**, 1807). Beim Kochen von Epichlorhydrin mit o-Kresol und alkoh. Natriumäthylat entsteht Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther (Bd. VI, S. 354), analog entsteht mit m-Kresol und alkoh. Natriumäthylat Glycerin-α.α'-di-m-tolyläther (Bd. VI, S. 378) (BOYD, *Soc.* **83**, 1137, 1139; BOYD, MARLE, *Soc.* **95**, 1807). Beim Stehen von Epichlorhydrin mit einer wäßrig-alkalischen p-Kresollösung bildet sich Glycid-p-tolyläther (S. 105) (LI.). Beim Kochen von Epichlorhydrin mit p-Kresol und alkoh. Natriumäthylat entsteht Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther (Bd. VI, S. 395) (LI.; BOYD, *Soc.* **79**, 1226; vgl. BOYD, MA., *Soc.* **93**, 839). Erwärmt man Epichlorhydrin mit der Natriumverbindung des Acetylacetons (Bd. I, S. 777) in Gegenwart von Alkohol auf dem Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum, so erhält man neben Essigester und anderen Produkten 2.6- oder 2.5-Epoxyhexen-(2)-ol-(5 oder 6) (S. 109) (HALLER, BLANC, *C. r.* **137**, 1203). Epichlorhydrin gibt mit Blausäure γ-Chlor-β-oxy-buttersäure-nitril (Bd. III, S. 310) (LESPIEAU, *C. r.* **127**, 965; **129**, 225; *Bl.* [3] **33**, 462; vgl. v. HÖRMANN, *B.* **12**, 23). Liefert mit wäßr. Cyankaliumlösung Epicyanhydrin (Syst. No. 2572) (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] **1**, 97; HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] **7**, 297). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Eisessig im Einschlußrohr auf 180° entstehen die beiden Monoacetate des γ-Chlor-propylenglykols (Bd. II, S. 142) (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 491; vgl. REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 49; *A. Spl.* **1**, 233). Beim Erhitzen mit trocknem Natriumacetat erfolgt keine Reaktion; erhitzt man in Gegenwart von Alkohol, so entstehen Polymerisationsprodukte des Glycids (v. RICHTER, *B.* **10**, 682). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trocknem Kaliumacetat auf 110—115° und schließlich auf 150° entsteht Glycidacetat (S. 106), neben anderen Produkten[1]) (BRESLAUER, *J. pr.* [2] **20**, 190; vgl. v. GEGERFELT, *Bl.* [2] **23**, 160). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht γ-Chlor-propylenglykol-diacetat (Bd. II, S. 142) (TRUCHOT, *C. r.* **61**, 1170; *A.* **138**, 299). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin und Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100° entstehen [β.β'-Dichlor-isopropyl]-acetat (Bd. II, S. 130) und andere Produkte (TRUCHOT, *C. r.* **61**, 1171; **63**, 273; *A.* **138**, 297; **140**, 245; *Z.* **1866**, 513). Bei der Einw. von Natrium-malonsäure-diäthylester in alkoh. Suspension entsteht die Natriumverbindung des δ-Chlor-γ-valerolacton-α-carbonsäure-äthylesters (Syst. No. 2619) (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **32**, 721; **34**, 1974, 1977). Über Reaktion mit Phthalsäureanhydrid s. S. 9. Mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) und 1%igem Natriumamalgam entsteht β.γ-Oxido-buttersäure-äthylester (Syst. No. 2572) (KELLY, *Bl.* [2] **30**, 494). Beim Kochen von Epichlorhydrin mit wäßr. Lösung von Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) entsteht 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2) $CH_2Cl\cdot CH<\begin{matrix} CH_2\cdot NH \\ O\text{—}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4271) (THOMSEN, *B.* **11**, 2136; JOHNSON, GUEST, *Am.* **44** [1910], 453, 460). Beim Behandeln von Epichlorhydrin mit Natrium-acetessigester in alkoh. Lösung entsteht die Natriumverbindung des δ-Chlor-α-acetyl-γ-valerolactons (Syst. No. 2475) (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1972, 1980). Aus Epichlorhydrin und Acetessigester in Gegenwart von alkoh. Ammoniak entsteht die Verbindung $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Bd. IV, S. 291; Ergänzungswerk, Bd. III/IV, S. 438) (R. SCHIFF, *G.* **21** II, 2;

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von LEVENE, WALTI, *Journ. biol. Chem.* **77**, 686; *C.* **1928** II, 536.

vgl. GABRIEL, OHLE, *B.* **50** [1917], 823). Epichlorhydrin liefert mit 3-Cyan-campher (Bd. X, S. 646) und Natriumäthylat in absol. Alkohol O-[β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-3-cyan-enol-campher (Bd. X, S. 39) (HALLER, *Bl.* [3] **31**, 371). Läßt man auf Epichlorhydrin Natriumbenzoylessigester in absoluter alkoholischer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure, so erhält man δ-Chlor-α-benzoyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2479) (HALLER, *Bl.* [3] **21**, 564; *C. r.* **132**, 1459; *Bl.* [3] **31**, 367). Kondensiert man Epichlorhydrin mit der Natriumverbindung des Acetondicarbonsäurediäthylesters (Bd. III, S. 791) in absol. Alkohol und behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man δ-Chlor-γ-valerolacton-α-malonylsäureäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot HC\text{—}CH_2$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl$ (Syst. No. 2620) (HALLER, MARCH, *C. r.* **136**, 435; *Bl.* [3] **31**, 440). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit alkoh. Trimethylamin im Einschlußrohr auf 100° entstehen β-Oxy-trimethylen-bis-[trimethylammoniumchlorid] (Bd. IV, S. 290) und in geringer Menge Trimethyl-[β.γ-oxido-propyl]-ammoniumchlorid (Syst. No. 2640) (E. SCHMIDT, HARTMANN, *A.* **337**, 116). Mit Triäthylamin entsteht Triäthyl-[β.γ-oxido-propyl]-ammoniumchlorid (Syst. No. 2640) (REBOUL, *C. r.* **93**, 423; *J.* **1881**, 510). Beim Vermischen von Epichlorhydrin mit der äquimolekularen Menge p-Toluidin in verd. Alkohol entsteht [γ-Chlor-β-oxy-propyl]-p-toluidin (Bd. XII, S. 908) (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **37**, 3034). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 155° entsteht β-Oxy-α.γ-di-p-toluidino-propan (Bd. XII, S. 978) (C., F.). Kocht man Epichlorhydrin mit Phenylhydrazin in Benzollösung und destilliert das mit Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsprodukt im Dampfstrom, so erhält man 1-Phenyl-pyrazol (Syst. No. 3463) und Anilin (BALBIANO, *G.* **17**, 177; **18**, 356; **19**, 128). Läßt man Epichlorhydrin mit Phenylhydrazin in äther. Lösung zwei Wochen unterhalb 15° stehen, so erhält man 1-Phenyl-4-oxy-pyrazolidin (Syst. No. 3504) (GERHARD, *B.* **24**, 352). Behandelt man Epichlorhydrin mit Methylmagnesiumjodid in der Kälte und zersetzt das Reaktionsprodukt sofort mit verd. Essigsäure, so erhält man 3-Chlor-1-jod-propanol-(2) (Bd. I, S. 366) (KLING, *C. r.* **137**, 756; *Bl.* [3] **31**, 14; vgl. FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1228). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid entstehen außer 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) γ-Chlor-β-oxy-α-phenyl-propan (Bd. VI, S. 503) und ein Phenyl-chlorpropylen, dessen Dibromid bei 98° schmilzt (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1228; RIEDEL, D. R. P. 183361; *C.* **1907** I, 1607; vgl. TAPIA, HERNÁNDEZ, *C.* **1930** II, 1697). Beim Erwärmen von Epichlorhydrin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Dimethylanilin auf dem Wasserbade entsteht Phthalsäure-[γ-chlor-propylen]-ester $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl\\ CO\cdot O\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 2763) (WEINSCHENK, *Ch. Z.* **29**, 1311).

Verbindung von Epichlorhydrin mit Phosphortrichlorid $C_3H_5OCl + PCl_3$. *B.* Beim Vermischen von Epichlorhydrin mit Phosphortrichlorid (HANRIOT, *Bl.* [2] **32**, 551). — Flüssig. Kp_{100}: 130—140°. Wird von kaltem Wasser langsam in Epichlorhydrin, Salzsäure und phosphorige Säure zerlegt.

Verbindung $C_6H_{12}O_2NCl$. *B.* Beim Schütteln von Epichlorhydrin mit starkem wäßrigem Ammoniak (DARMSTAEDTER, *A.* **148**, 124; vgl. REBOUL, *A. Spl.* **1**, 223). — Sirup von stark alkalischer Reaktion. — $2C_6H_{12}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes amorphes Pulver (D.).

γ.γ-Dichlor-propylenoxyd $C_3H_4OCl_2 = H_2C\underset{O}{\text{—}}CH\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Epichlorhydrin bei diffusem Licht (CLOEZ, *A. ch.* [6] **9**, 170). — Flüssig. Kp: 170°. Zersetzt sich allmählich an der Luft. Liefert mit Ammoniak eine amorphe Verbindung $C_6H_{11}O_2NCl_2$(?).

γ.x.x.x.x-Pentachlor-propylenoxyd C_3HOCl_5. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Epichlorhydrin bei Sonnenlicht (CLOEZ, *A. ch.* [6] **9**, 197). — Flüssig. Kp: 178°. Raucht an der Luft. Liefert mit Ammoniak Trichloracetamid (Bd. II, S. 211).

γ-Brom-propylenoxyd, α-Epibromhydrin, schlechthin Epibromhydrin genannt $C_3H_5OBr = H_2C\underset{O}{\text{—}}CH\cdot CH_2Br$. *B.* Wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man ein Gemisch von Glycerin und Phosphortribromid 24 Stdn. stehen läßt, dann vorsichtig destilliert und das Destillat mit Calciumhydroxyd oder Ätzkali behandelt (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] **48**, 306, 311; *A.* **101**, 69, 71). Beim Behandeln von 1.3-Dibrom-propanol-(2) (Bd. I, S. 365) mit konz. Kalilauge (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 32; *A. Spl.* **1**, 227). — Flüssig. Kp: 138° (B., L.), 138—140° (R.). D^{14}: 1,615 (B., L.). — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) (Bd. I, S. 365) (R.).

γ-Chlor-x.x.x-tribrom-propylenoxyd $C_3H_2OClBr_3$. Zur Konstitution vgl. CLOEZ, *A. ch.* [6] **9**, 206. — *B.* Entsteht neben 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) (Bd. I, S. 365), beim Eintröpfeln von Brom in auf 100° erhitztes Epichlorhydrin (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **33**, 257). — Schweres, sehr stechend riechendes Öl. Verbindet sich beim Schütteln mit Wasser

zu dem krystallisierten Hydrat $C_3H_4OClBr_2 + 4H_2O$, das bei 55° schmilzt und beim Trocknen leicht das Wasser verliert (G., A.).

γ-Jod-propylenoxyd, α-Epijodhydrin, schlechthin Epijodhydrin genannt C_3H_5OI = $H_2C\underset{O}{—}CH\cdot CH_2I$. *B.* Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trocknem Kaliumjodid im Einschlußrohr auf 100° (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 35; *A. Spl.* **1**, 227). Man erhitzt 200 g Epichlorhydrin, 720 g Kaliumjodid und 360 ccm absol. Alkohol 11 Stdn. auf 80—85°, setzt Wasser zu, zieht das ausgeschiedene Öl mit Äther aus, schüttelt die äther. Lösung mit 10%iger Natronlauge, trocknet sie mit Chlorcalcium und fraktioniert unter vermindertem Druck (NEF, *A.* **335**, 237). — Öl. Kp: 167° (R.), 160—162° (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 467); Kp_{24}: 62° (N.). D^{13}: 2,03 (R.); D^{24}: 1,982 (N.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (R.). — Mit Salzsäure entsteht 3-Chlor-1-jod-propanol-(2) (Bd. I, S. 366) (R.). Liefert mit Silbernitrat in absol. Äther Glycidnitrat (S. 106), mit Silberoxyd Diglycidäther (S. 106) (N.).

3. Stammkerne C_4H_8O.

1. ***Tetramethylenoxyd, Furantetrahydrid, Tetrahydrofuran*** C_4H_8O = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ H_2C\cdot O\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Silbernitrit auf salzsaures Tetramethylendiamin (Bd. IV, S. 264) (DEMJANOW, Ж. **24**, 349; *B.* **25** Ref., 912; vgl. DEKKERS, *R.* **9**, 102). Bei der Reduktion von Furan (S. 27) mit Nickel und Wasserstoff bei 170° neben anderen Produkten (BOURGUIGNON, *C.* **1908** I, 1630). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem, ein wenig bitterem Geschmack (B.). F: —65° (B.). Kp_{760}: 64—65° (B.). Kp: 67° (DEM.; DEK.). D_4^{21}: 0,888; n_D^{21}: 1,40762 (B.). Ziemlich löslich in Wasser (B.; DEM.), löslich in organischen Mitteln (B.). — Wird von Wasser bei 140—150° nicht in ein Glykol übergeführt (DEM.). Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure 1.4-Dibrom-butan (Bd. I, S. 120) (DEM.).

3-Brom-furantetrahydrid, 3-Brom-tetrahydrofuran C_4H_7OBr = $\begin{matrix}H_2C—CHBr\\ H_2C\cdot O\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Schütteln von 3.4-Dibrom-butanol-(1) (Bd. I, S. 370) in Äther mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. fein pulverisiertem Kaliumhydroxyd (PARISELLE, *C. r.* **148**, 850). — Kp: 150° bis 151°. — Liefert beim Erhitzen mit zerkleinertem Kaliumhydroxyd Furan-dihydrid-(2.5) (S. 20).

3.4-Dibrom-furantetrahydrid, 3.4-Dibrom-tetrahydrofuran $C_4H_6OBr_2$ = $\begin{matrix}BrHC—CHBr\\ H_2C\cdot O\cdot CH_2\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. GRIMAUX, CLOEZ, *Bl.* [3] **3**, 416. — *B.* Aus Furandihydrid-(2.5) (S. 20) und Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (HENNINGER, *A. ch.* [6] **7**, 219; vgl. PARISELLE, *C. r.* **148**, 851). — F: 12° (HE.), 10—11° (PA.). Kp_{30}: 95° (HE.); Kp_{24}: 97—99° (PA.). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Gefäß auf 110° entsteht die hochschmelzende Form des 1.2.3.4-Tetrabrombutans (Bd. I, S. 122) (G., CL.; PA.).

2.2.3.4.5.5-Hexabrom-furantetrahydrid, 2.2.3.4.5.5-Hexabrom-tetrahydrofuran, 2.5-Dibrom-furan-tetrabromid $C_4H_2OBr_6$ = $\begin{matrix}BrHC—CHBr\\ Br_2C\cdot O\cdot CBr_2\end{matrix}$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus 2.5-Dibrom-furan (S. 28) und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* **18**, 449). Entsteht neben Fumarsäure (Bd. II, S. 737) und den beiden Formen der α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 623, 625) beim Eintröpfeln von Brom in ein Gemisch aus 1 Tl. 5-Brom-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) und 30 Tln. Wasser (HILL, *B.* **16**, 1132; HILL, SANGER, *A.* **232**, 54). Durch Zutröpfeln von Brom zu der wäßrigen, mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzten Lösung des Kaliumsalzes der Furan-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2595) (PHELPS, HALE, *Am.* **25**, 456). — *Darst.* Man gießt überschüssiges Brom in eine alkal. Lösung von 5-Brom-brenzschleimsäure, läßt einige Zeit stehen und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol oder Ligroin um (HILL, HAR.). — Farblose Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 110—111° (HILL; HILL, HAR.), 112° (PH., HALE). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (HILL). — Wird von kalter rauchender Salpetersäure zur niedrigschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure oxydiert (HILL, HAR.). Liefert bei längerem Kochen mit Wasser Bromfumarsäure (Bd. I, S. 745) und Brommaleinsäure(?); beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat entsteht nur Brommaleinsäure (Bd. I, S. 754) (HILL, HAR.). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Bromwasserstoff und Tetrabromfuran (S. 28) (HILL; PH., HALE).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung der hochschmelzenden Form (S. 10) aus 5-brom-brenzschleimsaurem Kalium und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* **18**, 449). — F: 55°. — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure die hochschmelzende α.α'-Dibrom-bernsteinsäure.

Oktachlorthiophentetrahydrid, Oktachlortetrahydrothiophen, Tetrachlorthiophentetrachlorid $C_4Cl_8S = \begin{matrix} Cl_2C\text{---}CCl_2 \\ | \quad\quad | \\ Cl_2C\cdot S\cdot CCl_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Jod-thiophen in Chloroform; man wäscht die Chloroformlösung mit Natronlauge, verdunstet sie dann, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus Chloroform um (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **33**, 150). — Farblose Prismen oder Platten (aus Chloroform). F: 215°. Riecht scharf, durchdringend. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol.

2. ***Äthyl-äthylenoxyd*** $C_4H_8O = H_2C\overset{}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}CH\cdot C_2H_5$.

[β-Brom-äthyl]-äthylenoxyd $C_4H_7OBr = H_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1.4-Dibrom-butanol-(2) (Bd. I, S. 373) und der berechneten Menge von fein pulverisiertem Ätzkali in absol. Äther (PARISELLE, *C. r.* **149**, 297). — Flüssig. Kp: 160°; Kp_{14}: 58°. D^0: 1,59; n_D^{20}: 1,478. Molekular-Refraktion: P. Liefert bei der Behandlung mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser ein Gemisch von 3-Oxy-furantetrahydrid (S. 107) und 1.4-Dibrom-butanol-(2).

3. α.α-***Dimethyl-äthylenoxyd, Isobutylenoxyd*** $C_4H_8O = H_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Isobutylen (Bd. I, S. 207) in wäßr. Jodjodkaliumlösung, neben Trimethylcarbinol (Bd. I, S. 379) (POGORSHELSKI, Ж. **37**, 814; *C.* **1906** I, 331). Aus 2-Chlor-2-methylpropanol-(1) (Bd. I, S. 378) durch Behandeln mit Kalilauge (ELTEKOW, Ж. **14**, 368; *B.* **16**, 397). Durch Einw. von trocknem pulverisiertem Ätzkali auf 1-Chlor-2-methyl-propanol-(2) (Bd. I, S. 382) (HENRY, *C. r.* **142**, 494 Anm.; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 438). Aus 120 g 1-Chlor-2-methyl-propanol-(2) durch 1-stdg. Erhitzen mit 60 g Ätznatron in 25 g Wasser auf dem Wasserbad (RIEDEL, D. R. P. 199148; *C.* **1908** II, 121). Aus 1-Chlor-2-methyl-propanol-(2) bei 1-tägigem Stehen mit Wasser und Bleioxyd oder durch Destillation über Silberoxyd (KRASSUSKI, Ж. **34**, 309; *C.* **1902** II, 21). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, stark ätherischem Geruch (RIEDEL). Kp: 50—51,5° (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2018), 51—52° (ELTEKOW; H., *C. r.* **142**, 494 Anm.; F., T., *C. r.* **145**, 438), 53° (RIEDEL). D^0: 0,8311 (ELTEKOW), 0,865 (F., T.). — Isomerisiert sich beim Leiten über auf 210—400° erhitztes Aluminiumoxyd (IP., L., *B.* **36**, 2018) oder beim Erhitzen mit Bleidichlorid auf 210° (KR., Ж. **34**, 549) zu Isobutyraldehyd (Bd. I, S. 671). Verbindet sich mit Wasser (ELTEKOW) in Gegenwart einer Spur Schwefelsäure zu Isobutylenglykol (Bd. I, S. 480) (H., *C. r.* **144**, 1406). Liefert bei der Einw. von gasförmiger oder konzentrierter wäßriger Salzsäure 2-Chlor-2-methyl-propanol-(1) (Bd. I, S. 378) und 1-Chlor-2-methyl-propanol-(2) (Bd. I, S. 382) (MICHAEL, LEIGHTON, *J. pr.* [2] **64**, 105; *B.* **39**, 2789; KR., Ж. **39**, 524; *J. pr.* [2] **75**, 240). Bei der Einw. von 33%igem Ammoniak auf Isobutylenoxyd entsteht 1-Amino-2-methylpropanol-(2) (β-Oxy-isobutylamin, Bd. IV, S. 292) neben (nicht näher beschriebenem) Bis- und Tris-[β-oxy-isobutyl]-amin (KR., *C. r.* **146**, 238; Ж. **40**, 168). Beim Erwärmen von Isobutylenoxyd mit Dimethylamin in Benzol entsteht Dimethyl-[β-oxy-isobutyl]-amin (Dimethylamino-trimethylcarbinol, Bd. IV, S. 292) (RIEDEL). Die Reaktion zwischen Isobutylenoxyd und Methylmagnesiumbromid in Ätherlösung führt zu 2-Methyl-butanol-(3) (Methyl-isopropyl-carbinol, Bd. I, S. 391) (HENRY, *C. r.* **145**, 21).

4. α.α'-***Dimethyl-äthylenoxyd, Pseudobutylenoxyd*** $C_4H_8O = CH_3\cdot HC\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-butanol-(2) (Bd. I, S. 373) durch Behandeln mit Kalilauge (ELTEKOW, Ж. **14**, 371; *B.* **16**, 398; HENRY, *C. r.* **145**, 499; KRASSUSKI, *C. r.* **145**, 763), oder mit alkalisch reagierenden Salzen wie Kaliumcarbonat (H., *C. r.* **145**, 499). Bei mehrtägigem Stehen von 3-Chlor-butanol-(2) mit Bleioxyd und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (KR., Ж. **34**, 308; *C. r.* **145**, 763). — Flüssig. Kp: 56—57°; D^0: 0,8344 (EL.). — Verbindet sich in der Kälte äußerst langsam mit Wasser; bei 100° wird aber ziemlich rasch Butandiol-(2.3) (symm. Dimethyl-äthylenglykol, Bd. I, S. 479) gebildet (EL.). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid ausschließlich Dimethyl-äthyl-carbinol (Bd. I, S. 388) (H., *C. r.* **145**, 406).

α-Methyl-α'-chlormethyl-äthylenoxyd (?) $C_4H_7OCl = CH_3\cdot HC\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH\cdot CH_2Cl$(?). *B.* Man sättigt ein erhitztes Gemisch gleicher Volume Butantriol-(1.2.3) (Bd. I, S. 519) und Eisessig mit Chlorwasserstoff, fraktioniert das Produkt im Vakuum und trägt in 8 g des

unter 26 mm Druck zwischen 100° und 118° siedenden Anteiles in der Wärme allmählich 2,5 g Ätznatron ein; das Gemisch wird destilliert und der ölige Anteil des Destillates fraktioniert (ZIKES, *M.* **6**, 351). — Flüssig. Kp_{738}: 125,5° (korr.). D_{15}^{15}: 1,098.

4. Stammkerne $C_5H_{10}O$.

1. ***Pentamethylenoxyd, Pyrantetrahydrid, Tetrahydropyran*** $C_5H_{10}O$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C—O—CH_2 \end{array}$. *B.* Durch 2-wöchiges Erhitzen von 1.5-Dibrom-pentan (Bd. I, S. 131) mit dem 20-fachen Volum Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° (HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1073). Bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen von 1 Volum Pentamethylenglykol (Bd. I, S. 481) mit 3 Volumen 60%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 100° (DEMJANOW, Ж. **22**, 389). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch (H.). Kp: 81—82° (H.); D^0: 0,8800 (D.). In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (D.). Mischbar mit Alkohol und Äther (D.). Verbindet sich nicht bei 200° mit Wasser (D.). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin (D.). Reagiert nicht mit Diäthylzink (H.).

Pentamethylensulfid, Thiopyrantetrahydrid, Tetrahydropenthiophen $C_5H_{10}S$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C—S—CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1.5-Dijod-pentan (Bd. I, S. 133) beim Kochen mit Schwefelkalium (v. BRAUN, *C.* **1909** II, 1994). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp: 140—142°.

2. ***α-Methyl-tetramethylenoxyd, 2-Methyl-furantetrahydrid, 2-Methyl-tetrahydrofuran***, *γ*-Pentylenoxyd $C_5H_{10}O$ = $\begin{array}{l} H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Neben wenig Pentandiol-(1.4) (*γ*-Pentylenglykol, Bd. I, S. 480) durch Kochen von 1.4-Dichlor-pentan (Bd. I, S. 131) mit Wasser (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1088). Durch 30-stündiges Kochen von 1.4-Dibrom-pentan (Bd. I, S. 131) mit der 35-fachen Menge Wasser (FROE., Ho.). Durch Destillation des aus Pentandiol-(1.4) beim Erhitzen mit Salzsäure entstehenden Chlorpentanols (Bd. I, S. 384) über Ätzkali (POSSANNER v. EHRENTHAL, *M.* **24**, 354). Aus Pentandiol-(1.4) durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr (POS. v. E., *M.* **24**, 356), mit alkoh. Chlorwasserstoffsäure im Druckrohr auf 150° (SEMMLER, *B.* **39**, 2852), mit 35—40%iger Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 100° (LIPP, *B.* **22**, 2569) oder mit 50—60%iger Schwefelsäure auf 100° (FREER, PERKIN jun., *Soc.* **51**, 837; LIPP). Aus Furfurylalkohol $OC_4H_3\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 112) durch Reduktion mit Nickel und Wasserstoff bei 190° neben anderen Produkten (PADOA, PONTI, *R. A. L.* [5] **15** II, 611; *G.* **37** II, 108, 110). — *Darst.* Man erhitzt 1 Gew.-Tl. Pentandiol-(1.4) mit 3 Gew.-Tln. 60%iger Schwefelsäure $^1/_2$—1 Stunde im Druckrohr auf 100°, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und destilliert etwa $^1/_{10}$ der Flüssigkeit ab; das Destillat versetzt man mit Pottasche (LIPP). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von äther. Geruch (LIPP; POS. v. E.). Kp_{716}: 77—78° (LIPP); Kp_{746}: 77,5—78° (FROE., H.). D_0^0: 0,8748 (LIPP). 1 Tl. löst sich in ca. 10 Tln. kalten Wassers; in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem; äußerst leicht löslich in Alkohol. Äther und Chloroform (LIPP). — Wird beim Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak auf 200° nicht verändert (LIPP). Liefert bei 4-stündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 60° Pentandiol-(1.4) und 1.4-Dichlor-pentan (FROE., H.). Beim Erhitzen mit 60—65%iger Bromwasserstoffsäure entsteht 1.4-Dibrom-pentan (LIPP).

$2^1.2^1.2^1$-Trichlor-2-methyl-furantetrahydrid, 2-Trichlormethyl-tetrahydrofuran $C_5H_7OCl_3$ = $\begin{array}{l} H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CH\cdot CCl_3 \end{array}$. *B.* Durch Destillation des 1-Methyläthers des 5.5.5-Trichlorpentandiols-(1.4) (Bd. I, S. 481) mit Phosphorpentoxyd im Vakuum (HAMONET, *C. r.* **142**, 210). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark campherartigem Geruch und bitter brennendem Geschmack. Kp_{758}: 203—204° (geringe Zers.); Kp_{17}: 90—91°. D^{18}: 1,42. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

3. ***Isopropyl-äthylenoxyd*** $C_5H_{10}O$ = $H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung von 2-Methyl-buten-(3) (Isopropyl-äthylen, Bd. I, S. 213) mit unterchloriger Säure und Destillation des entstandenen 3-Chlor-2-methyl-butanols-(4) (Bd. I, S. 405) mit Ätzkali (ELTEKOW, Ж. **14**, 364). — Flüssig. Kp: 82°. Gibt erst bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser auf 100° 2-Methyl-butandiol-(3.4) (Isopropyl-äthylenglykol, Bd. I, S. 483). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

4. *α-Methyl-α-äthyl-äthylenoxyd* $C_5H_{10}O = H_2C\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) (Bd. I, S. 389) durch Behandeln mit Kalilauge (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 437) oder durch Erhitzen mit Ätznatron unter Zusatz von Wasser auf 120° (RIEDEL, D. R. P. 199148; *C.* **1908** II, 121). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch (R.). Kp_{760}: 80° (R.); Kp: 81—82° (F., T., *C. r.* **145**, 438), 82—83° (F., T., *C. r.* **140**, 1596 Anm. 4). D^0: 0,843 (F., T.). — Lagert sich in Gegenwart von metallischen Katalysatoren bei 200° (F., T., *C. r.* **140**, 1596 Anm. 4) oder beim Überleiten über auf 250—260° erhitztes Aluminiumoxyd (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2018) in 2-Methyl-butanal-(1) (Methyl-äthyl-acetaldehyd, Bd. I, S. 682) um. Verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung (RIEDEL). Geht unter dem Einfluß von stark verdünnter Schwefelsäure in 2-Methyl-butandiol-(1.2) (Bd. I, S. 482) über (HENRY, *C. r.* **144**, 1404). Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther 3-Methyl-hexanol-(4) (Bd. I, S. 416) (F., T., *C. r.* **145**, 437). Gibt beim Erhitzen mit Dimethylamin in Benzol im Druckrohr auf 125° 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) [Methyl-(dimethylamino-methyl)-äthylcarbinol, Bd. IV, S. 294] (R.).

5. *α-Methyl-α'-äthyl-äthylenoxyd* $C_5H_{10}O = C_2H_5\cdot HC\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Penten-(2) (Bd. I, S. 210) mit unterchloriger Säure und Destillation des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Chlorhydrins mit Ätzkali (ELTEKOW, Ж. **14**, 365). — Flüssig. Kp: 80°. Verbindet sich mit Wasser bei andauerndem Erhitzen auf 100° unter Bildung von Pentandiol-(2.3) (Bd. I, S. 481).

6. *Trimethyl-äthylenoxyd* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot HC\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-butanol-(2) (Bd. I, S. 390) durch Behandeln mit Ätzkali (ELTEKOW, Ж. **14**, 361; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 439; HENRY, *R.* **26**, 420 Anm.). Durch Schütteln von 3-Chlor-2-methyl-butanol-(2) mit Wasser in Gegenwart von Bleioxyd (KRASSUSKI, Ж. **34**, 306; *C.* **1902** II, 19). Durch 50-stdg. Schütteln von 90 g 2.3-Dibrom-2-methyl-butan (Bd. I, S. 137) mit 360 g Bleioxyd und 900 ccm Wasser bei Zimmertemp., neben 2-Methyl-butandiol-(2.3) (Trimethyl-äthylenglykol, Bd. I, S. 482) und geringen Mengen 3-Brom-2-methylbutanol-(2) (Bd. I, S. 390) (KR., Ж. **33**, 800; *C.* **1902** I, 628). Zur Reinigung versetzt man Trimethyl-äthylenoxyd unter guter Eiskühlung mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung (KR., DUDA, *J. pr.* [2] **77**, 87 Anm.). — Flüssigkeit von äther. Geruch (EL.). Kp: 74—75° (HENRY, *R.* **26**, 420), 75—76° (EL.; F., T.). D^0: 0,8293 (EL.), 0,845 (F., T.). — Isomerisiert sich beim Leiten über auf 250—260° erhitztes Aluminiumoxyd (IPATJEW, LEONTOWITSCH, *B.* **36**, 2018) oder beim Erhitzen mit Bleidichlorid auf 200° (KR., Ж. **34**, 537) zu Methyl-isopropyl-keton (Bd. I, S. 682). Verbindet sich mit Wasser beim Schütteln (EL.) unter Zusatz einer Spur Schwefelsäure (H., *C. r.* **144**, 1404) unter Bildung von 2-Methyl-butandiol-(2.3). Lagert Chlorwasserstoff unter Bildung von 2-Chlor-2-methyl-butanol-(3) (Bd. I, S. 392) an (H., *C. r.* **144**, 311; *C.* **1907** II, 446; *R.* **26**, 430). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (EL.). Bei der Einw. von 33%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht 3-Amino-2-methylbutanol-(2) (Bd. IV, S. 294) (KR., *C. r.* **146**, 237; Ж. **40**, 158). Die Reaktion mit Methylmagnesiumbromid in Äther führt zu Dimethyl-isopropyl-carbinol (Bd. I, S. 413) (H., *C. r.* **144**, 311; *C.* **1907** II, 445; *R.* **26**, 420).

5. Stammkerne $C_6H_{12}O$.

1. *α-Methyl-pentamethylenoxyd, 2-Methyl-pyrantetrahydrid, 2-Methyl-tetrahydropyran*, δ-Hexylenoxyd $C_6H_{12}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C—O—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dibrom-hexan (Bd. I, S. 145) mit Wasser, neben Hexandiol-(1.5) (Bd. I, S. 484) (FROEBE, HOCHSTETTER, *M.* **23**, 1090). Bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g Hexandiol-(1.5) mit einem Gemisch von 20 g konz. Schwefelsäure und 10 g Wasser im Wasserbad (LIPP, *B.* **18**, 3283; vgl. F., H.). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Riecht stark, in verd. Zustand ätherähnlich (L.). Kp: 102—104° (F., H.); Kp_{720}: 103—104° (L.). D^0: 0,8739 (L.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, in der Wärme schwerer als in der Kälte; wird aus der Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden (L.). — Reduziert weder FEHLINGsche Lösung, noch ammoniakalische Silberlösung; ist beständig gegen Wasser bei 220—230°, sowie gegen Ammoniak bei 200° (L.). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Wasserbade 5-Chlor-hexanol-(1) (Bd. I, S. 407), bei wiederholtem Erhitzen mit rauchender Salzsäure 1.5-Dichlor-hexan (Bd. I, S. 144) (L.).

2. *α.α-Dimethyl-tetramethylenoxyd, 2.2-Dimethyl-furantetrahydrid, 2.2-Dimethyl-tetrahydrofuran* $C_6H_{12}O = \begin{matrix} H_2C — CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 5-Chlor-2-methyl-pentanol-(2) (Bd. I, S. 410) beim Erhitzen unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck

oder bei der Einw. von Kaliumcarbonat neben 5-Chlor-2-methyl-penten-(2) (Bd. I, S. 217) (HENRY, *C. r.* **143**, 1223). Aus 5-Chlor-2-methyl-pentanol-(2) bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (VAN AERDE, *C.* **1909** I, 832; *R.* **28**, 178). Aus 2-Methyl-pentandiol-(2.5) (Bd. I, S. 486) beim Erhitzen mit 10—15⁰/₀iger Schwefelsäure (H., *C. r.* **143**, 1224; FRANKE, KOHN, *M.* **28**, 1007) oder bei Einw. von rauchender Salzsäure (H., *C. r.* **143**, 1223). Durch Erhitzen von Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (Bd. VI, S. 10) mit krystallisierter oder wasserfreier Oxalsäure (ZELINSKY, *B.* **34**, 3888). — Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch (F., K.). Kp: 90—92⁰ (F., K.); Kp_{756}: 95⁰ (H.); Kp_{746}: 92—93⁰; D_4^{21}: 0,8350; n_D^{21}: 1,4063 (Z.). Unlöslich in Wasser (H.).

3. α.α′-*Dimethyl-tetramethylenoxyd, 2.5-Dimethyl-furantetrahydrid, 2.5-Dimethyl-tetrahydrofuran* $C_6H_{12}O$ = $\begin{array}{c}H_2C\text{---}CH_2\\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Entsteht neben Hexen-(1)-ol-(5) (Bd. I, S. 444), Diallyl (Bd. I, S. 253) und einer gegen 180⁰ siedenden Flüssigkeit aus 2.5-Dijod-hexan (Bd. I, S. 147) und feuchtem Silberoxyd (WURTZ, *A. ch.* [4] **3**, 160, 175). Neben anderen Produkten bei Zusatz von konz. Schwefelsäure zu Diallyl, das mit dem gleichen Volum Benzin (Kp: 55—60⁰) verdünnt ist (JEKYLL, *Chem. N.* **22**, 221; *Z.* **1871**, 36) oder beim Eintragen von Diallyl in eisgekühlte Schwefelsäure (BÉHAL, *A. ch.* [6] **16**, 203, 209). Durch Erwärmen von Hexandiol-(2.5) (Bd. I, S. 485) mit verd. Schwefelsäure (DUDEN, LEMME, *B.* **35**, 1336). Durch Hydrierung von Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190⁰, neben geringen Mengen von Isopropylalkohol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 1089; *A. ch.* [8] **16**, 84). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Riecht aromatisch, sehr durchdringend (W., *A. ch.* [4] **3**, 175; vgl. D., L.). Kp: 90—92⁰ (S., M.), 92—94⁰ (D., L.), 93⁰ (B.), 93—95⁰ (W., *A. ch.* [4] **3**, 175). D^0: 0,8367 (W., *A. ch.* [4] **3**, 175); D_0^{17}: 0,833 (S., M.). Löslich in ca. 15 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (B.). n_D^{17}: 1,4051 (S., M.). Löslich in konz. Schwefelsäure (S., M.). Wird durch Chromsäuregemisch zu Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert (J.). Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (J.). Einw. von Brom: B. 2.5-Dimethyl-furantetrahydrid wird von Wasser bei 150—180⁰ nicht angegriffen (B.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2.5-Dichlor-hexan (Bd. I, S. 144) (W.; B.). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Druckrohr auf 100⁰ entsteht ein Jodhexan (Bd. I, S. 147) (J.; vgl. W.). Einw. von Phosphorpentachlorid: W.; HENRY, *A. ch.* [5] **29**, 551. — $2C_6H_{12}O + 4HCN + Fe(CN)_2$. Blättchen. Schwer löslich (D., L.).

4. α-*Methyl-α′-propyl-äthylenoxyd* $C_6H_{12}O$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\overset{}{\underset{O}{—}}CH\cdot CH_3$ (Einheitlichkeit nicht ganz sicher). *B.* Man läßt auf Hexen aus Mannit (Bd. I, S. 216) unterchlorige Säure einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt, welches 3-Chlor-hexanol-(2)(?) (Bd. I, S. 408) enthält, mit Ätzkali (ELTEKOW, Ж. **14**, 376; HENRY, *A. ch.* [5] **29**, 553; KRASSUSKI, DUDA, Ж. **39**, 1063; *J. pr.* [2] **77**, 86; vgl. KR., Ж. **34**, 309). Man behandelt Hexandiol-(2.3)(?) (Bd. I, S. 484) mit sehr konz. Salzsäure, entfernt die nach einiger Zeit abgeschiedene dunkelgefärbte obere Schicht, neutralisiert die verbleibende mit Pottasche und destilliert sie mit Ätzkali (WURTZ, *A. ch.* [4] **3**, 184). — Flüssigkeit von äther. Geruch und bitterbrennendem Geschmack (H., *A. ch.* [5] **29**, 553). Kp: 109—110⁰ (EL.; KR., D.), ca. 110⁰ (H., *A. ch.* [5] **29**, 553), 115⁰ (W.). $D^{13,5}$: 0,8236 (H., *A. ch.* [5] **29**, 553). Unlöslich in Wasser (H., *A. ch.* [5] **29**, 553). Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 100—110⁰ Hexandiol-(2.3)(?) (Bd. I, S. 484) (EL.; KR., Ж. **34**, 309). Gibt mit Chlorwasserstoffsäure 2-Chlor-hexanol-(3)(?) (Bd. I, S. 408), mit Bromwasserstoffsäure 2-Brom-hexanol-(3)(?) (Bd. I, S. 408) (H., *C. r.* **97**, 261). Gibt bei Einw. von Phosphorpentachlorid 2.3(?)-Dichlorhexan (Bd. I, S. 144) (H., *C. r.* **97**, 262). Einw. von Salpeterschwefelsäure: H., *C. r.* **97**, 262; *A. ch.* [5] **29**, 555. Beim Erhitzen mit 33⁰/₀igem wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100⁰ entsteht ein Aminohexanol und wenig des entsprechenden Bis-oxyhexyl-amins (KRASSUSKI, DUDA, Ж. **39**, 1064; *J. pr.* [2] **77**, 87).

5. α.α-*Diäthyl-äthylenoxyd* $C_6H_{12}O$ = $H_2C\underset{O}{—}C(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation von Chlormethyl-diäthyl-carbinol (Bd. I, S. 412) mit festem Ätzkali (DALEBROUX, WUYTS, *C.* **1906** II, 1179; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 438). — Sehr bewegliche Flüssigkeit. Riecht unangenehm nach Minze (D., W.). Kp: 105—106⁰ (F., T.), 107⁰ (D., W.). D^0: 0,837 (F., T.); D_4^{15}: 0,8403 (D., W.). Molekularvolum: BLAISE, *C. r.* **145**, 1287; BLAI., MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 562. Geht unter dem Einfluß von stark verd. Schwefelsäure in α.α-Diäthyläthylenglykol (Bd. I, S. 486) über (HENRY, *C. r.* **144**, 1405).

6. α.α-*Dimethyl-α′-äthyl-äthylenoxyd* $C_6H_{12}O$ = $C_2H_5\cdot HC\underset{O}{—}C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Chlor-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 277) durch Einw. von Methylmagnesiumhaloid nach GRIGNARD und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ätzalkalien (HENRY, *C. r.* **144**, 1405). — Gibt mit Wasser bei Gegenwart von etwas verd. Schwefelsäure α.α-Dimethyl-α′-äthyl-äthylenglykol (Bd. I, S. 486).

7. ***α.α'-Dimethyl-α-äthyl-äthylenoxyd*** $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!C(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-3-methyl-pentanol-(3) (Bd. I, S. 412) durch Ätzkali (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 439). — Kp: 106—108°. D°: 0,831.

8. ***Tetramethyläthylenoxyd*** $C_6H_{12}O = (CH_3)_2C\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man Tetramethyläthylendibromid (Bd. I, S. 152) mit Bleioxyd und Wasser etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur schüttelt; daneben entstehen viel Pinakon-Hydrat (Bd. I, S. 488) und geringe Mengen Pinakolin (Bd. I, S. 694) (KRASSUSKI, Ж. **33**, 799; *C.* **1902** I, 628). Beim Destillieren von Tetramethyläthylen-chlorhydrin $(CH_3)_2CCl \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Bd. I, S. 413) mit festem Kaliumhydroxyd (ELTEKOW, Ж. **14**, 391; DELACRE, *Bl.* [4] **1**, 586; HENRY, *C.* **1907** II, 447; *R.* **26**, 436 Anm.). Bei der Einw. von 33%igem wäßr. Ammoniak auf Tetramethyläthylen-chlorhydrin im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (KR., DUDA, Ж. **39**, 1074; *J. pr.* [2] **77**, 97). — *Darst.* Man sättigt 50 g trocknes, krystallisiertes Pinakon (Bd. I, S. 487) mit Chlorwasserstoff bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit, destilliert das Reaktionsprodukt über Kaliumhydroxyd, behandelt das Destillat mit Natrium in Gegenwart von n-Kalilauge und rektifiziert (DE., *Bl.* [4] **3**, 203). — Farblose Flüssigkeit, die sich mit der Zeit trübt. Besitzt einen ziemlich intensiven, angenehmen Geruch (DE., *Bl.* [4] **3**, 208). Kp: 95—96° (E.; H.); Kp_{743}: 91,6—91,8°; D°: 0,8311 (DE., *Bl.* [4] **3**, 208). Löslich in Wasser; wird aus der Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt (DE., *Bl.* [4] **3**, 209). — Reagiert nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Vol. Wasser, geht aber bei 10-stdg. Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 150° in Pinakon über (DE., *Bl.* [4] **3**, 209). Diese Reaktion wird durch Gegenwart von Alkali verzögert, durch Spuren von Salzsäure oder Schwefelsäure beschleunigt (DE., *Bl.* [4] **3**, 209). Bei der Behandlung mit stark gekühlter Salzsäure wird Pinakolin gebildet (DE., *Bl.* [4] **3**, 209). Bei 10-stdg. Erhitzen mit 10 Vol. 33%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht 3-Amino-2.3-dimethyl-butanol-(2) (Bd. IV, S. 299) (KR., DU.). Die Reaktion mit Methylmagnesiumbromid führt zu Pentamethyläthylalkohol (Bd. I, S. 418) (H.).

9. ***Cyclisches Oxyd*** $C_6H_{12}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_6H_{12}S$, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_6H_{12}S$, „Thiophan" $C_6H_{12}S$. *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 407, 419). — Nicht ganz rein erhalten. Kp: 125—130°. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine krystallinische Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird. Läßt sich durch Kaliumpermanganat zu einem cyclischen Sulfon $C_6H_{12}SO_2$ (Öl von süßlichem Geschmack und Geruch) oxydieren.

6. Stammkerne $C_7H_{14}O$.

1. ***α.α-Dimethyl-pentamethylenoxyd, 2.2-Dimethyl-pyrantetrahydrid, 2.2-Dimethyl-tetrahydropyran*** $C_7H_{14}O = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C—O—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Methyl-hexandiol-(2.6) (Bd. I, S. 489) beim Kochen mit der zehnfachen Menge 10%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (FRANKE, KOHN, *M.* **28**, 1013). — Leicht bewegliche, flüchtige, nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp: 121°.

2. ***α.α-Diäthyl-trimethylenoxyd*** $C_7H_{14}O = H_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2$ (mit O-Brücke zwischen H_2C und C). *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-3-äthyl-pentanol-(3) (Bd. I, S. 417) mit 50%iger Kalilauge (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 282). Bei der Destillation von 1-Jod-3-äthyl-pentanol-(3) (Bd. I, S. 417) mit festem Kaliumhydroxyd (DELABROUX, WUYTS, *C.* **1906** II, 1179). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp: 126° (M.), 128—130° (D., W.). Riecht campherartig (M.), nach Anis und Minze (D., W.).

3. ***α-Methyl-α'.α'-diäthyl-äthylenoxyd*** $C_7H_{14}O = (C_2H_5)_2C\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-3-äthyl-pentanol-(3) (Bd. I, S. 417) durch Kaliumhydroxyd (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 439). — Kp: 128—130°. D°: 0,820.

4. ***Cyclisches Oxyd*** $C_7H_{14}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_7H_{14}S$, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_7H_{14}S$ (Thiophan $C_7H_{14}S$). *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 408, 416, 419). — Öl. Kp_{50}: 74—76°; Kp_{750}: 158—160°. D^{20}: 0,8878. n_D: 1,468. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird. Kaliumpermanganat oxydiert zu einem cyclischen Sulfon $C_7H_{14}SO_2$ (dickes Öl; D^{20}: 1,1138).

7. Stammkerne $C_8H_{16}O$.

1. *α.α.α'-Trimethyl-pentamethylenoxyd, 2.2.6-Trimethyl-pyrantetrahydrid, 2.2.6-Trimethyl-tetrahydropyran*, von RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1499 Cinen genannt $C_8H_{16}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—O—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6) (Bd. I, S. 448) mit verd. Schwefelsäure (1:3) im Wasserbade (WALLACH, *A.* **275**, 171). Bei der Einw. von Wasserdampf auf eine Lösung von 2-Methyl-heptandiol-(2.6) (Bd. I, S. 491) in 25%iger Schwefelsäure (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1499). In geringer Menge neben anderen Produkten durch Einw. kalter konzentrierter Schwefelsäure (D: 1,84) auf α-Cinensäure (Syst. No. 2572) (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **41**, 1281, 1285). — Kp: 127—128° (R., SCHL.), 127—129° (W.). D: 0,85; n_D: 1,4249 (W.). Riecht nach Pfefferminz und Cineol (W.; R., SCHL.).

2. *α.α.β'.β'-Tetramethyl-tetramethylenoxyd, 2.2.4.4-Tetramethyl-furantetrahydrid, 2.2.4.4-Tetramethyl-tetrahydrofuran* $C_8H_{16}O = \begin{matrix} (CH_3)_2C — CH_2 \\ H_2C\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.4-Dibrom-2.2.4-trimethyl-pentan (Bd. I, S. 164) durch Kochen mit Wasser oder mit 10%iger Kaliumcarbonatlösung oder mit der berechneten Menge Silberoxyd (MOSSLER, *M.* **24**, 599, 600, 601). Aus 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.4) (Bd. I, S. 493) durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 180° oder mit 1%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (M., *M.* **24**, 607, 609). Entsteht neben der Verbindung $C_{16}H_{32}O_2 = O\lt\begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2 \end{matrix}\gt O$ (Syst. No. 2668) durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf 1 Tl. 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) (Bd. I, S. 492) (FOSSEK, *M.* **4**, 671; FRANKE, *M.* **17**, 89). Beim Erhitzen der Verbindung $C_{16}H_{32}O_2$ (Formel s. o.) mit verd. Schwefelsäure (1:4) im Druckrohr auf 160° (FR., *M.* **17**, 101). — Farbloses, leicht bewegliches Öl. Riecht betäubend campherartig (FO.). Kp: 120—122° (FO.; FR.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (FR.). Wird von Wasser bei 130—140° nicht angegriffen (FR.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure entsteht 2.2.4-Trimethyl-pentanolid-(4.1) $\begin{matrix} (CH_3)_2C —— CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2459) (FR.). Wird von Chromsäuregemisch auch in der Hitze schwer angegriffen (FO.). Beim Erhitzen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure entsteht neben anderen Produkten 1.4-Dibrom-2.2.4-trimethyl-pentan (M.).

3. *α.α.α'.α'-Tetramethyl-tetramethylenoxyd, 2.2.5.5-Tetramethyl-furantetrahydrid, 2.2.5.5-Tetramethyl-tetrahydrofuran*, Diisocrotyloxyd $C_8H_{16}O = \begin{matrix} H_2C —— CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-2.5-dimethyl-hexan (Bd. I, S. 163) mit Kaliumcarbonatlösung (POGORSHELSKI, Ж. **30**, 984; **35**, 889; *C.* **1899** I, 773; **1904** I, 578). Durch Einw. von verd. Schwefelsäure (3 Vol. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser) auf 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) (Diisocrotyl; Bd. I, S. 259) im geschlossenen Rohr bei etwa 6° unter Schütteln (P., Ж. **30**, 984; **35**, 894). Aus 2.5-Dimethyl-hexadien-(1.5) (Diisobutenyl; Bd. I, S. 259) und verd. Schwefelsäure unter denselben Bedingungen (P., Ж. **30**, 991; **35**, 894). Aus 5-Brom-2.5-dimethyl-hexanol-(2) (Bd. I, S. 422) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, neben 2.5-Dibrom-2.5-dimethyl-hexan (P., Ж. **30**, 987). Aus 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5) (Bd. I, S. 492) mit verd. Schwefelsäure in der Kälte (P., Ж. **35**, 884; HENRY, *C. r.* **143**, 498) oder mit verd. Salzsäure in der Kälte sowie mit Essigsäure im Druckrohr bei 125° (P., Ж. **35**, 888, 893). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Riecht campherartig (P., Ж. **30**, 984). Kp_{786}: 113° (P., Ж. **30**, 984); Kp: 116—117° (H.). D^0: 0,8272; D^{20}: 0,8113 (P., Ж. **30**, 985). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol (P., Ж. **30**, 990), unlöslich in Wasser (H.). Wird durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 190—195° nicht angegriffen (P., Ж. **30**, 989). Beim Erhitzen von 2.2.5.5-Tetramethyl-furantetrahydrid mit der 5-fachen Menge 0,5—1%iger wäßriger Salzsäure im Druckrohr auf 180—190° wird 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) gebildet (P., Ж. **30**, 988). Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in eine Ligroinlösung von 2.2.5.5-Tetramethyl-furantetrahydrid, so erhält man 2.5-Dichlor-2.5-dimethyl-hexan (Bd. I, S. 163) (P., Ж. **30**, 988). Dieselbe Verbindung entsteht durch Einw. von rauchender Salzsäure in der Kälte, sehr schnell beim Erwärmen (H.). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine gekühlte Lösung des 2.2.5.5-Tetramethyl-furantetrahydrids in Ligroin entsteht 5-Brom-2.5-dimethyl-hexanol-(2) (Bd. I, S. 422) (P., Ж. **30**, 985). Die Reaktion mit Jodwasserstoff verläuft analog (P., Ж. **30**, 987).

4. *α-Methyl-α-isoamyl-äthylenoxyd* $C_8H_{16}O = H_2C\overset{}{\underset{O}{\lt\gt}}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 50 g 1-Chlor-2.5-dimethyl-hexanol-(2) (Bd. I, S. 422) mit 25 g Ätz-

natron und 10 g Wasser (Riedel, D. R. P. 199148; *C.* 1908 II, 121). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch (R.). Kp: 147°; D: 0,8416 (R.). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 100° Methyl-[aminomethyl]-isoamyl-carbinol [(β-Oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl)-amin, Bd. IV, S. 300] neben Bis-[β-oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin (Poulenc frères, D. R. P. 203082; *C.* 1908 II, 1706), mit Dimethylamin in Benzol bei 125° Methyl-[dimethylamino-methyl]-isoamyl-carbinol (Bd. IV, S. 300) (R.).

5. ***n-Hexyl-äthylenoxyd*** $C_8H_{16}O = H_2C\overset{}{\underset{O}{<>}}CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ oder ***α-Methyl-α'-n-amyl-äthylenoxyd*** $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot HC\underset{O}{<>}CH \cdot CH_3$ oder Gemisch beider. *B.* Aus Octylen (Caprylen; Bd. I, S. 221) und Benzoylsuperoxyd (Bd. IX, S. 179) oder besser Benzopersäure (Bd. IX, S. 178) in einem organischen Lösungsmittel unter Ausschluß von Wasser (Prileshajew, *B.* 42, 4812; Ж. 42 [1910], 1401; D. R. P. 230723; *Frdl.* 10, 991; *C.* 1911 I, 601). — Kp_{740}: 157—158°. D_0^0: 0,8395; D_{16}^{16}: 0,8272. n_D^{16}: 1,4165. — Liefert mit Wasser in Gegenwart von etwas Schwefelsäure ein Octandiol (Bd. I, S. 491).

6. ***Cyclisches Oxyd*** $C_8H_{16}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_8H_{16}S$ vom Siedepunkt 167—169°, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_8H_{16}S$ (Thiophan $C_8H_{16}S$) **vom Siedepunkt 167—169°.** *V.* Im canadischen Erdöl (Mabery, Quayle, *Am.* 35, 409, 416). — Kp: 167—169°; Kp_{50}: 81—83°. D^{20}: 0,8929. n_D: 1,4860. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird. Läßt sich durch Kaliumpermanganat bei 0° zu einem cyclischen Sulfon $C_8H_{16}SO_2$ (Öl; D^{20}: 1,1142) oxydieren.

7. ***Cyclisches Oxyd*** $C_8H_{16}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_8H_{16}S$ vom Siedepunkt 183—185°, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_8H_{16}S$ (Thiophan $C_8H_{16}S$) **vom Siedepunkt 183—185°.** *V.* Im canadischen Erdöl (Mabery, Quayle, *Am.* 35, 409). — Kp: 183—185° (teilweise Zers.); Kp_{50}: 94—96°. D^{20}: 0,8937. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird.

8. Stammkerne $C_9H_{18}O$.

1. ***α.α.α'.α'-Tetramethyl-pentamethylenoxyd, 2.2.6.6-Tetramethyl-pyrantetrahydrid, 2.2.6.6-Tetramethyl-tetrahydropyran*** $C_9H_{18}O$ =

$$\begin{array}{c} H_2C—CH_2—CH_2 \\ (CH_3)_2C—O—C(CH_3)_2 \end{array}$$

. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-heptandiol-(2.6) (Bd. I, S. 494) durch 4-stdg. Einw. 70%iger Schwefelsäure unter Kühlung (Rupe, Schlochoff, *B.* 38, 1501) oder durch etwa 1-stdg. Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 100° (Bruylants, *C.* 1909 II, 797; *R.* 29, 132). — Farblose Flüssigkeit von terpenartigem Geruch. Kp: 141—143° (B.); Kp_{744}: 142—142,5° (R., Sch.). — Reagiert mit Salzsäure unter Bildung von 2.6-Dichlor-2.6-dimethylheptan (Bd. I, S. 167) (B.). — $C_9H_{18}O + HBr$. *B.* Aus 2.2.6.6-Tetramethyl-pyrantetrahydrid und Eisessig-Bromwasserstoff im verschlossenen Gefäß (R., Sch., *B.* 38, 1501). Nadeln. F: 63—64°; wird durch Wasser sofort zerlegt.

2. ***α.α'-Dimethyl-α-isopropyl-tetramethylenoxyd, 2.5-Dimethyl-2-isopropyl-furantetrahydrid, 2.5-Dimethyl-2-isopropyl-tetrahydrofuran***

$$C_9H_{18}O = \begin{array}{c} H_2C—CH_2 \\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2-Methyl-3-methylen-heptanol-(6) (Bd. I, S. 449) mit verd. Schwefelsäure (1 Säure : 3 Wasser) auf dem Wasserbade (Wallach, *A.* 275, 169, 170). — Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 149—151°. D^{20}: 0,847. n_D: 1,42693.

3. ***β'.β'-Dimethyl-α-isopropyl-tetramethylenoxyd (?), 4.4-Dimethyl-2-isopropyl-furantetrahydrid (?), 4.4-Dimethyl-2-isopropyl-tetrahydrofuran (?)***

$$C_9H_{18}O = \begin{array}{c} (CH_3)_2C—CH_2 \\ H_2C \cdot O \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

(?). *B.* Durch etwa 8-stdg. Erhitzen von 10 g 2.2.5-Trimethyl-hexandiol-(1.3) (Bd. I, S. 494) mit 20 g 30%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 140°, neben anderen Produkten (Löwy, Winterstein, *M.* 22, 399; vgl. Swoboda, Fossek, *M.* 11, 393; Jeločnik, *M.* 24, 527). — Farblose Flüssigkeit. Riecht campherartig (S., F.; L., W.). Schmeckt bitter (L., W.). Kp: 150° (S., F.), 140° (L., W.). Gibt eine Verbindung mit Natriumdisulfit (L., W.).

4. ***Cyclisches Oxyd*** $C_9H_{18}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_9H_{18}S$, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_9H_{18}S$ (Thiophan $C_9H_{18}S$). *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 410, 416). — Öl. Kp: 193—195°; Kp_{50}: 106—108°. D^{20}: 0,8997. n_D: 1,4746. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige, alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird. Kaliumpermanganat oxydiert zu einem cyclischen Sulfon $C_9H_{18}SO_2$ (Öl; D^{20}: 1,1161).

9. Stammkerne $C_{10}H_{20}O$.

1. ***Dekamethylenoxyd (?)*** $C_{10}H_{20}O = H_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2$ (?) (Ring über O). Die von ALBERTI, SMIECIUSZEWSKI, *M.* **27**, 414 beschriebene, aus 10-Chlor-decanol-(1) (Bd. I, S. 426) durch Destillation mit Natriumhydroxyd dargestellte Verbindung $C_{10}H_{20}O$ vom Siedepunkt 181° konnte von FRANKE, KIENBERGER, *M.* **33** [1912], 1194 nicht erhalten werden.

2. ***β'-Methyl-β'-äthyl-α-isopropyl-tetramethylenoxyd (?), 4-Methyl-4-äthyl-2-isopropyl-furantetrahydrid (?), 4-Methyl-4-äthyl-2-isopropyl-tetrahydrofuran (?)*** $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} C_2H_5\cdot(CH_3)C\text{—}CH_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus 2.5-Dimethyl-5-methylol-heptanol-(4) (?) (Bd. I, S. 495) durch Erhitzen mit 2 Tln. 20—23%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 150—160°, neben dem Oxyd $C_{20}H_{40}O_3$ (Syst. No. 2668), dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bd. I, S. 496) und einer bei 108—112° siedenden Verbindung $C_{10}H_{20}O$ (?) (MORGENSTERN, *M.* **24**, 580, 583, 588). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp: 171°. Riecht stark terpentinähnlich.

3. ***α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-tetramethylenoxyd, 2.5-Dimethyl-2.5-diäthyl-furantetrahydrid, 2.5-Dimethyl-2.5-diäthyl-tetrahydrofuran*** $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2 \\ C_2H_5\cdot(CH_3)C\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.6-Dimethyl-octadien-(3.5) (Bd. I, S. 261) durch Behandlung mit 3 Tln. verd. Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Rohr (WASSILJEW, Ж. **30**, 996; *C.* **1899** I, 775). — Flüssigkeit von Camphergeruch. Kp: 159—161°. — Liefert mit trocknem Bromwasserstoff in Ligroin eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{20}Br_2$.

4. ***Decylenoxyd*** $C_{10}H_{20}O$. Einheitlichkeit und Konstitution fraglich; vgl. NOORDUYN, *R.* **38** [1919], 334, 343).

a) Präparat von Grosjean. *B.* Man destilliert das Bariumsalz der ι.κ-Undecylensäure (Bd. II, S. 458) mit Natriumäthylat bei ca. 50 mm Druck, behandelt das entstandene Decylen mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung, erhitzt das resultierende Dibromdecan mit 1 Mol.-Gew. Silberacetat unter Zusatz von Eisessig auf 120—130° und kocht den entstandenen Ester mit alkoh. Kali (GROSJEAN, *B.* **25**, 478). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Kp_{10-11}: 85—86°.

b) Präparat von Prileshajew. Aus Decylen und Benzoylsuperoxyd oder besser Benzopersäure in einem organischen Lösungsmittel bei Abwesenheit von Wasser (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4813; Ж. **42** [1910], 1407). — Kp_{50}: 116—117°. D_0^0: 0,8465; D_{16}^{16}: 0,8337. n_D^{16}: 1,4275. Liefert mit Wasser in Gegenwart von etwas Schwefelsäure Decandiol.

5. ***Diamylenoxyd*** $C_{10}H_{20}O$ (Einheitlichkeit und Konstitution fraglich).

a) Präparat von Eltekow. *B.* Man schüttelt Fuselölamylen (vgl. Bd. I, S. 214) mit Schwefelsäure (D: 1,64), führt das entstandene Diamylen in Diamylendibromid über und erhitzt dieses mit Bleioxyd und Wasser auf 140—150° (ELTEKOW, Ж. **10**, 229; *B.* **11**, 991). — Flüssigkeit. Kp: 192—194°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

b) Präparat von Bauer. *B.* Man führt Diamylen in Diamylendibromid über, erhitzt dieses mit trocknem Silberacetat und Eisessig auf dem Wasserbad und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Ätzkali (BAUER, *A. ch.* [3] **67**, 497). — Siedet zwischen 170—180°. Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

c) Präparat von Schneider. *B.* Man schüttelt Amylen mit verd. Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Wasser) und oxydiert das entstandene Diamylen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (D: 1,84) (SCHNEIDER, *A.* **157**, 209, 220; vgl. PAWLOW, Ж. **9**, 75). — Kp: 180—190°; D^0: 0,9402; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (SCH.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (SCH.).

d) Präparat von Lippmann. *B.* Beim Erhitzen gleicher Teile von Amylen und Benzoylsuperoxyd (Bd. IX, S. 179) im Druckrohr auf 100° entsteht ein Öl, das durch alkoh.

Kalilauge in Diamylenoxyd und Benzoesäure zerlegt wird (LIPPMANN, *M.* 5, 563). — Flüssig. Kp: 198—203°. Leichter als Wasser. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung.

6. ***Cyclisches Oxyd*** $C_{10}H_{20}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_{10}H_{20}S$, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_{10}H_{20}S$ (Thiophan $C_{10}H_{20}S$). *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 411, 416). — Öl. Kp_{750}: 207—208°; Kp_{50}: 114—116°. D^{20}: 0,9074. n_D: 1,4766. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige, alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird.

7. ***Cyclisches Oxyd (?)***[1] $C_{10}H_{20}O$ ***aus Tetraäthyläthylenglykol.*** *B.* Neben dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bd. I, S. 496) beim Kochen von 3.4-Diäthyl-hexandiol-(3.4) (Tetraäthyläthylenglykol, Bd. I, S. 496) mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. Säure + 4 Tle. Wasser) am Rückflußkühler (LIEBEN, *M.* **26**, 37; KOHN, *M.* **26**, 113; SAMEC, *M.* **28**, 749). — Schwach gelbe Flüssigkeit. Kp: 189—190°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (K.). — Wird von Wasser bei 210—220° nicht angegriffen (K.). Bei der Oxydation mit der 1 Mol. Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entstehen eine Dioxycarbonsäure $C_{10}H_{20}O_4$ (Bd. III, S. 405), Essigsäure und ein Oxyd $C_8H_{16}O$ (?), welches bei der weiteren Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung in der Wärme eine Säure $C_8H_{16}O_3$ und α-Oxy-diäthylessigsäure (Bd. III, S. 338) liefert (S. *M.* **28**, 749, 752). Bei der Oxydation des Oxyds $C_{10}H_{20}O$ mit alkal. Kaliumpermangana lösung in der Wärme bis zur bleibenden Rotfärbung entstehen asymm. Diäthylaceton, Diäthylacetessigsäure, Diäthylessigsäure, Essigsäure und die Säure $C_{10}H_{20}O_4$ (Bd. III, S. 405) (S., *M.* **28**, 753). Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol entsteht ein bei 205° siedender Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (S., *M.* **28**, 757).

8. ***Cyclisches Oxyd (?)***[1] $C_{10}H_{20}O$ ***aus α.α'-Dimethyl-α.α'-diisopropyl-äthylenglykol.*** *B.* Durch 12-stündiges Kochen von 2.3.4.5-Tetramethyl-hexandiol-(3.4) (α.α'-Dimethyl-α.α'-diisopropyl-äthylenglykol, Bd. I, S. 496) mit 20%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (BEAUME, Ж. **35**, 199; *C.* **1903** II, 23). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet zwischen 185° und 193°. D_0^0: 0,8659. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

10. Cyclisches Oxyd $C_{11}H_{22}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_{11}H_{22}S$, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_{11}H_{22}S$ (Thiophan $C_{11}H_{22}S$). *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 411, 417). — Öl. Kp_{50}: 128—130°. D^{20}: 0,9147. n_D: 1,480. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige, alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird. — Kaliumpermanganat oxydiert zu einem cyclischen Sulfon $C_{11}H_{22}SO_2$ (Öl; D^{20}: 1,1126; riecht angenehm süßlich).

11. Stammkerne $C_{12}H_{24}O$.

1. ***Cyclisches Oxyd*** $C_{12}H_{24}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfons $C_{12}H_{24}SO_2$, s. u.).

Cyclisches Sulfon $C_{12}H_{24}SO_2$. *B.* Aus der Fraktion vom Kp_{50}: 142—144° des canadischen Erdöls durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 421). — Öl. D^{20}: 1,1372.

2. ***Cyclisches Oxyd (?)***[1] $C_{12}H_{24}O$ ***aus α.α'-Diäthyl-α.α'-dipropyl-äthylenglykol.*** *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Diäthyl-octandiol-(4.5) (α.α'-Diäthyl-α.α'-dipropyl-äthylenglykol, Bd. I, S. 497) mit verdünnter 20—30%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 170—180°, neben einem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ (Bd. I, S. 497) (GOLDBERGER, TANDLER, *M.* **26**, 1475, 1476). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp: 225°; Kp_{11}: 105—106°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Gibt mit alkal. Permanganatlösung Buttersäure (?) und eine Säure $C_7H_{14}O_3$ (Bd. II, S. 347).

12. Stammkerne $C_{14}H_{28}O$.

1. ***Cyclisches Oxyd*** $C_{14}H_{28}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_{14}H_{28}S$, s. S. 20).

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] MEERWEIN, *A.* **419**, 151.

Cyclisches Sulfid $C_{14}H_{28}S$ (Thiophan $C_{14}H_{28}S$). *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 413, 417). — Öl. Kp_{750}: 266—268°; Kp_{50}: 168—170°. D^{20}: 0,9208. n_D: 1,4892. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige, alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird.

2. ***Cyclisches Oxyd (?)*** [1]) $C_{14}H_{28}O$ ***aus Tetrapropyläthylenglykol.*** *B.* Aus 10 g 4.5-Dipropyl-octandiol-(4.5) (Tetrapropyläthylenglykol, Bd. I, S. 498) beim Erhitzen mit 20 g 20%iger Schwefelsäure im Druckrohr zuerst auf 150°, dann auf 170—180°, neben dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ (Bd. I, S. 498) (ZUMPFE, *M.* **25**, 125). — Flüssigkeit. Schmeckt bitter. Kp_{760}: 243—244°. Kp_{13}: 122—124°.

13. Stammkerne $C_{16}H_{32}O$.

1. ***Cetenoxyd*** $C_{16}H_{32}O$. *B.* Man behandelt das aus Ceten (Bd. I, S. 226) und unterchloriger Säure unter Kühlung entstandene, nicht ganz rein erhaltene Produkt mit Kalilauge (CARIUS, *A.* **126**, 202). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt unterhalb 30°. Siedet unterhalb 300° unzersetzt. Unlöslich in Wasser.

2. ***Cyclisches Oxyd*** $C_{16}H_{32}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_{16}H_{32}S$, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_{16}H_{32}S$ (Thiophan $C_{16}H_{32}S$). *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 413, 417). — Öl. Kp_{750}: 283—285° (teilweise Zers.); Kp_{50}: 184—186°. D^{20}: 0,9222. n_D: 1,4903. Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige, alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird.

14. Cyclisches Oxyd $C_{18}H_{36}O$ (systematische Stammverbindung des cyclischen Sulfids $C_{18}H_{36}S$, s. u.).

Cyclisches Sulfid $C_{18}H_{36}S$ (Thiophan $C_{18}H_{36}S$). *V.* Im canadischen Erdöl (MABERY, QUAYLE, *Am.* **35**, 413, 417). — Öl. Kp_{750}: 290—295° (teilweise Zers.); Kp_{50}: 198—202°. D^{20}: 0,9235. n_D: 1,4977. Gibt mit Quecksilberchlorid eine dickflüssige, alkoholunlösliche Verbindung, aus der es durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird.

15. α-Methyl-α.α'.α'-triisoamyl-tetramethylenoxyd, 2-Methyl-2.5.5-triisoamyl-furantetrahydrid, 2-Methyl-2.5.5-triisoamyl-tetrahydrofuran

$C_{20}H_{40}O$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Ring: H_2C——CH_2). *B.* Aus 2.5.11-Trimethyl-8-[8³-metho-butyl]-dodecandiol-(5.8) (Bd. I, S. 499) durch 12-stdg. Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 562). — Etwas zähflüssig. Kp_{20}: 175—178°.

B. Stammkerne $C_nH_{2n-2}O$.

1. 1.2-Oxido-propen-(1), 1.2-Epoxy-propen-(1) [2]), Allylenoxyd C_3H_4O =

$HC\overset{}{=\!=}C\cdot CH_3$ (mit O-Brücke). *B.* Bei der Oxydation von Allylen (Bd. I, S. 246) mit konz. wäßr. Chromsäure (BERTHELOT, *Bl.* [2] **14**, 116). — Bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Aceton und Campher erinnert. Kp: 62—63°. Löslich in Wasser, daraus durch Kaliumcarbonat abscheidbar. Sehr beständig.

2. Furan-dihydrid-(2.5), 2.5-Dihydro-furan C_4H_6O = $HC=\!=CH$ / $H_2C\cdot O\cdot CH_2$. *B.* Aus

Erythrit (Bd. I, S. 525) (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 211, 217) oder Erythran (Syst. No. 2397) (GRIMAUX, CLOEZ, *Bl.* [3] **3**, 417) durch mehrstündiges Kochen mit 2½ Tln. konz. Ameisensäure und Destillieren des erhaltenen Reaktionsgemisches. Durch Erhitzen von 3-Bromfurantetrahydrid (S. 10) mit zerkleinertem Kaliumhydroxyd (PARISELLE, *C. r.* **148**, 851). —

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] MEERWEIN, *A.* **419**, 151.

[2]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Farblose Flüssigkeit. Kp_{764}: 67° (H.). D^0: 0,9674; D^{15}: 0,9503 (H.). — Gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff 3.4-Dibrom-furantetrahydrid (S. 10), mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor sek. Butyljodid (Bd. I, S. 123), mit Phosphorpentachlorid Furan (S. 27) (H.). Wird durch konz. Kalilauge bei 180° nicht verändert (H.). Essigsäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein (H.).

2.2.3.4.5.5 - Hexabrom - furandihydrid, 2.2.3.4.5.5 - Hexabrom - dihydrofuran, Tetrabromfuran - dibromid C_4OBr_6 = $\begin{matrix} BrC{=\!=}CBr \\ Br_2C \cdot O \cdot CBr_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Tetrabromfuran (S. 28) und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* **18**, 450). — Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F: 122° bis 123°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, etwas schwerer in Alkohol oder Benzol, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählich unter Bildung von Dibrommaleinsäure.

3. Stammkerne C_5H_8O.

1. ***2-Methyl-furan-dihydrid-(4.5), 2-Methyl-4.5-dihydro-furan,*** Methyldehydropenton C_5H_8O = $\begin{matrix} H_2C{-\!-}CH \\ H_2C \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei langsamer Destillation von γ-Acetyl-propylalkohol (Bd. I, S. 831) (LIPP, *B.* **22**, 1199). Beim Schmelzen von 2-Methyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2573) (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 880). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 82°; D_4^0: 0,9217; D_{20}^{20}: 0,9062 (M., P.). Magnetische Drehung: M., P. Verbindet sich mit Wasser schon in der Kälte zu γ-Acetyl-propylalkohol (M., P.).

2. ***1.2-Oxido-cyclopentan, 1.2-Epoxy-cyclopentan***[1]***), Cyclopentenoxyd*** C_5H_8O = $H_2C\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH \end{matrix}\rangle O$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-cyclopentanol-(1) (Bd. VI, S. 5) mit konz. Kalilauge (MEISER, *B.* **32**, 2052). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 102°. Leichter als Wasser und darin unlöslich. — Gibt mit Magnesiumchloridlösung nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag. Wird von Salzsäure leicht in 2-Chlor-cyclopentanol-(1) übergeführt.

4. Stammkerne $C_6H_{10}O$.

1. ***2-Methyl-pyran-dihydrid-(5.6), 2-Methyl-5.6-dihydro-pyran,*** Methyldehydrohexon $C_6H_{10}O$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \\ H_2C{-}O{-}C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei langsamer Destillation von δ-Acetyl-n-butylalkohol (Bd. I, S. 835) (PERKIN, *B.* **19**, 2558; LIPP, *A.* **289**, 187) oder von 2-Methyl-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2573) (P., *Soc.* **51**, 723). — Bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 109—109,5° (P., *Soc.* **51**, 724); Kp_{730}: 106—107° (korr.) (L.). D_0^0: 0,93233 (L.); D_4^0: 0,92272; D_{15}^{15}: 0,91278; D_{25}^{25}: 0,90502 (P., *Soc.* **51**, 725). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (L.). Magnetische Drehung: P., *Soc.* **51**, 725. — Geht beim Stehen oder Erwärmen mit Wasser wieder in δ-Acetyl-n-butylalkohol über (P., *Soc.* **51**, 724; L.).

2. ***1.2-Oxido-cyclohexan, 1.2-Epoxy-cyclohexan***[1]***), Cyclohexenoxyd*** $C_6H_{10}O$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \end{matrix}\rangle O$. *B.* Aus „cis"-2-Jod-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 7) in Äther mit Silberoxyd oder gepulvertem Kaliumhydroxyd (BRUNEL, *C. r.* **137**, 62; *Bl.* [3] **29**, 883; *A. ch.* [8] **6**, 236). — *Darst.* Aus 2-Chlor-cyclohexanol-(1) und Natronlauge: Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 179. — Bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp_{760}: 131,5°, erstarrt bei —10° noch nicht; D^{15}: 0,975; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig (B., *C. r.* **137**, 62; *A. ch.* [8] **6**, 236). — Liefert in Mischung mit Wasserstoff bei 170—180° über reduziertes Nickel geleitet Cyclohexanol (Bd. VI, S. 5); bei 2-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 115° entsteht „cis"-Cyclohexandiol-(1.2) (Bd. VI, S. 740); beim Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung im geschlossenen Rohr auf 110—115° wird das Natriumsalz der „cis"-Cyclohexanol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 233) gebildet (B., *C. r.* **137**, 63; *A. ch.* [8] **6**, 237, 245, 249). Beim Erhitzen mit Eisessig im Druckrohr erhält man das Diacetat des „cis"-Cyclohexandiols-(1.2) und eine geringe

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Menge Bis-[2-acetoxy-cyclohexyl]-äther (Bd. VI, S. 740) (B., *A. ch.* [8] **6**, 264). Cyclohexenoxyd gibt im Druckrohr bei 110—115° mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak „cis"-2-Amino-cyclohexanol-(1) (Bd. XIII, S. 348), mit 2 Vol. kaltgesättigtem alkoh. Ammoniak Bis-[2-oxy-cyclohexyl]-amin in zwei Formen (Bd. XIII, S. 348) (B., *C. r.* **137**, 198; *Bl.* [3] **29**, 886; *A. ch.* [8] **6**, 253); mit Äthylamin entsteht „cis"-2-Äthylamino-cyclohexanol-(1), mit Anilin „cis"-2-Anilino-cyclohexanol-(1) (Bd. XIII, S. 348) (B., *A. ch.* [8] **6**, 258, 261).

3. ***1.4-Oxido-cyclohexan, 1.4-Epoxy-cyclohexan***[1]) $C_6H_{10}O$, Formel I.

I. $H_2C-CH-CH_2$ / O / $H_2C-CH-CH_2$ II. ClHC—CH—CHCl / O / ClHC—CH—CHCl (?)

2.3.5.6 - Tetrachlor - 1.4 - oxido - cyclo - hexan (?), 2.3.5.6 - Tetrachlor - 1.4 - epoxy - cyclohexan[1]) (?) $C_6H_6OCl_4$ (Formel II) s. Bd. V, S. 198 (dort als Tetrachlorcyclohexanoxyd bezeichnet).

5. Stammkerne $C_7H_{12}O$.

1. ***2.3-Dimethyl-pyran-dihydrid-(5.6), 2.3-Dimethyl-5.6-dihydro-pyran*** $C_7H_{12}O = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3}{H_2C—O—C\cdot CH_3}$. *B.* Durch Destillation von δ-Acetyl-n-amylalkohol (Bd. I, S. 838) unter gewöhnlichem Druck (SACHS, *B.* **32**, 62). Wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man Methylacetessigsäure-äthylester mit Trimethylenbromid und Natriumäthylat behandelt und das (Methyl-[γ-brom-propyl]-acetessigsäure-äthylester enthaltende) Reaktionsprodukt mit $2^1/_2$%iger Kalilauge kocht (S.). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 131°; Kp_{20}: 37°. Riecht stark nach Campher. — Geht bei mehrtägigem Schütteln mit Wasser in δ-Acetyl-n-amylalkohol über.

2. ***3.4-Oxido-1-methyl-cyclohexan, 3.4-Epoxy-1-methyl-cyclohexan***[1]) $C_7H_{12}O = O\lt\frac{CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3}{CH\cdot CH_2\cdot CH_2}$. Zur Konstitution vgl. MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 1053; *C.* **1904** I, 1346. — *B.* Aus rechtsdrehendem 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 13) beim Erwärmen mit einer Lösung von 16 g Kaliumhydroxyd in 10 g Wasser (MARKOWNIKOW, STADNIKOW, Ж. **35**, 389; *C.* **1903** II, 289; *A.* **336**, 318). — Bewegliche Flüssigkeit von äther. Geruch. Kp_{735}: 146°; D_0^0: 0,9550; D_{20}^{20}: 0,94102; schwer löslich in heißem Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +24° 51′ (M., ST.).

6. 2.2.6-Trimethyl-pyran-dihydrid-(2.3), 2.2.6-Trimethyl-2.3-dihydro-pyran,

Trimethyldehydrohexon $C_8H_{14}O = \frac{HC\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_3\cdot C—O—C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Destillation von 2-Methyl-heptanol-(2)-on-(6) (Bd. I, S. 840) unter gewöhnlichem Druck (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 185). Wird demgemäß erhalten, wenn man 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) (Bd. I, S. 741) mit überschüssiger 40%iger Schwefelsäure schüttelt, dann mit Natronlauge übersättigt und das abgeschiedene Öl unter gewöhnlichem Druck destilliert (V.). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 129°. D^{14}: 0,883. n_D^{20}: 1,470. — Durch Oxydation mit Permanganat entsteht Lävulinsäure. Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure, dann mit Alkali, oder beim Kochen mit Wasser wird 2-Methyl-heptanol-(2)-on-(6) erhalten. Mit Salzsäure entsteht 2-Chlor-2-methyl-heptanon-(6) (Bd. I, S. 706). Liefert mit Hydroxylamin das Oxim des 2-Methyl-heptanol-(2)-ons-(6) (Bd. I, S. 841).

7. Stammkerne $C_{10}H_{18}O$.

1. ***2.3¹-Oxido-1.1.2-trimethyl-3-äthyl-cyclopentan, 2.3¹-Epoxy-1.1.2-trimethyl-3-äthyl-cyclopentan***[1]), ***Anhydrid des β-Campholandiols***, Campholenyloxyd $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C—CH_2$ / $(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)—O—CH_2$ >CH·CH₂. *B.* Durch Kochen von β-Campholenalkohol (Bd. VI, S. 67) oder von β-Campholandiol (Bd. VI, S. 750) mit verd. Schwefelsäure (BÉHAL, *C. r.* **138**, 281; *Bl.* [3] **31**, 181). — Kp_{760}: 180—182°. D^0: 0,9303; D^{19}: 0,9173. n_D^{19}: 1,46071. — Geht unter dem Einfluß konz. Säuren in Kohlenwasserstoffe über.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

2. ***1.3[2]-Oxido-1-methyl-3-dimethoäthyl-cyclopentan, 1.3[2]-Epoxy-1-methyl-3-dimethoäthyl-cyclopentan***[1]), ***Anhydrid des α-Fencholensäureglykols***, „Fenchenol" $C_{10}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen von 1 Vol. Isofencholenalkohol (Bd. VI, S. 66) mit 10 Vol. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. H_2O) (WALLACH, *A.* **284**, 338). Durch Behandeln von α-Fencholensäureglykol (Bd. VI, S. 749) mit siedender verd. Schwefelsäure (SEMMLER, *B.* **39**, 2854). — Flüssig. Kp: 183—184° (W.). D^{20}: 0,925 (W.), 0,918 (S.). n_D: 1,46108 (W.), 1,46012 (S.). — Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die trockne Petrolätherlösung scheidet sich ein unbeständiges Additionsprodukt in weißen Krystallen ab (W.).

[Formel: $H_2C \cdot CH_2$, $CH_3 \cdot C \cdot CH_2$ >CH·$C(CH_3)_2$; O —— CH_2]

3. ***1.8-Oxido-m-menthan, 1.8-Epoxy-m-menthan***[1]), ***m-Cineol*** $C_{10}H_{18}O$ = $H_2C<\frac{CH_2 — CH_2}{C(CH_3) \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2$ (über O verbrückt). *B.* Wird in geringer Menge neben anderen Produkten erhalten, wenn man Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 602) mit Methylmagnesiumjodid in Äther behandelt und das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure zersetzt; man schüttelt mit Äther aus, verjagt den Äther, digeriert den Rückstand mit methylalkoholischem Kali, verdünnt mit Wasser und fraktioniert das hierbei ausgeschiedene Öl (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 495, 502). — Stechend campherähnlich riechendes Öl. Kp_{20}: 85—95°; Kp_{765}: 177—178°.

4. ***2.9-Oxido-p-menthan, 2.9-Epoxy-p-menthan***[1]) $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH — CH_2}>CH \cdot CH<\frac{CH_3}{CH_2}$ (O zwischen CH und CH_2).

8.9-Dibrom-2.9-oxido-p-menthan, 8.9-Dibrom-2.9-epoxy-p-menthan[1]), **Dihydrocarvoxyd-dibromid** $C_{10}H_{16}OBr_2$ = $CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH — CH_2}>CH \cdot CBr<\frac{CH_3}{CHBr}$ (O zwischen CH und CHBr). *B.* Durch Einw. von Brom auf Dihydrocarvoxyd (S. 44) in Petroläther (SEMMLER, *B.* **36**, 766). — F: 55°; leicht veränderlich.

5. ***2.8-Oxido-p-menthan, 2.8-Epoxy-p-menthan***[1]), ***Dihydropinol*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH — CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2$ (O zwischen CH und $C(CH_3)_2$). Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren, vgl. Bd. VI, S. 63, Nr. 20. — *B.* Aus gewöhnlichem rechtsdrehendem Dihydrocarveol (Bd. VI, S. 63) beim Schütteln mit wäßr. Schwefelsäure (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1725). Aus rohem p-Menthandiol-(2.8) (Gemisch von Diastereoisomeren; vgl. Bd. VI, S. 748), gelöst in Aceton, beim Eintropfen in siedende 25%ige Schwefelsäure (R., SCH.). — Leicht bewegliche Flüssigkeit mit an Acetophenon erinnerndem Geruch. Kp_9: 58,25—58,75°. D^{20}: 0,9192. $[\alpha]_D^{20}$: +34,97°. — Gibt mit Ferricyanwasserstoffsäure eine krystallinische, durch Sodalösung wieder zersetzbare Verbindung.

1.6-Dibrom-2.8-oxido-p-menthan, 1.6-Dibrom-2.8-epoxy-p-menthan[1]), **Pinoldibromid** $C_{10}H_{16}OBr_2$ = $CH_3 \cdot BrC<\frac{CHBr \cdot CH_2}{CH — CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2$ (O zwischen CH und $C(CH_3)_2$). *B.* Aus inaktivem Pinol (S. 45) und Brom in Eisessig (WALLACH, OTTO, *A.* **253**, 253). Aus inaktivem „cis"-Pinolglykol (Syst. No. 2398) in Chloroform mit Phosphortribromid (W., *A.* **281**, 151). — Krystalle (aus Essigester oder aus Alkohol + Äther). Rhombisch bipyramidal (BEYER, *Z. Kr.* **18**, 308; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 685). F: 94°; Kp_{11}: 143—144°; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigester (W., O.). — Gibt mit Permanganat oder Salpetersäure Terebinsäure (Syst. No. 2619) (W., O.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure unter Kühlung wird inakt. α-Terpineol (Bd. VI, S. 58) gebildet, während beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure Cymol und das Diacetat des „cis"-Pinolglykols entstehen (W., *A.* **281**, 149). Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig 1.6.8-Tribrom-p-menthanol-(2) („Pinoltribromid", Bd. VI, S. 28) (W., *A.* **281**, 152). Kochen mit Bleihydroxyd und Wasser führt zu „cis"-Pinolglykol (W., *A.* **268**, 223). Läßt sich durch Erhitzen mit alkoh. Kali (W., O.), auch mit Natrium in Benzol (W., *A.* **259**, 322) in Pinol überführen. Beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 100° im geschlossenen Rohr erhält man Cymol (W., *A.* **268**, 224). Mit Silberacetat in Eisessig entsteht das Diacetat des „cis"-Pinolglykols (W., *A.* **259**, 311).

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

6. ***1.4-Oxido-p-menthan, 1.4-Epoxy-p-menthan***[1], ***„1.4-Cineol"*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot C \lessgtr (CH_2 \cdot CH_2 / O / CH_2 \cdot CH_2) \gtrless C \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von p-Menthandiol-(1.4) (Bd. VI, S. 744) mit gesättigter wäßriger Oxalsäurelösung in der Wärme (WALLACH, MEISTER, *A.* **356**, 204). — Dem gewöhnlichen Cineol sehr ähnlich, aber angenehmer als dieses riechende, auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp: 172° bis 173°. D: 0,897. n_D: 1,4485. — Die stark abgekühlte Lösung in Petroläther trübt sich beim Einleiten von Bromwasserstoff, dann scheidet sich ein allmählich erstarrendes, sehr unbeständiges Öl aus, während in der Lösung Terpinen-bishydrobromid (Bd. V, S. 52) bleibt.

7. ***1.8-Oxido-p-menthan, 1.8-Epoxy-p-menthan***[1], ***Cineol*** (veraltete Bezeichnungen: Eucalyptol, Cajeputol) $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C < (CH_2 \cdot CH_2 / CH_2 \cdot CH_2) > CH \cdot C < (CH_3 / CH_3)$, mit O-Brücke zwischen den beiden quartären C-Atomen.

Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **291**, 349. — *Vorkommen.* In Safranöl (HILGER, *C.* **1900** II, 576). In Öl von Kaempferia rotunda (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1894**, S. 57). In Ingweröl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1905**, S. 34). In Zitwerwurzelöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1890**, S. 53). In Galgantöl (SCH. & Co., Ber. April **1890**, S. 21). In Malabar-Cardamomenöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1897**, S. 8). In Bengal-Cardamomenöl von Amomum aromaticum (SCH. & Co., Ber. April **1897**, S. 48). In Öl von Amomum Mala (SCH. & Co., Ber. April **1905**, S. 85). In einem Kamerun-Cardamomenöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1897**, S. 10). In Betelöl aus Java (SCH. & Co., Ber. Okt. **1907**, S. 15). In Maticoöl von Piper angustifolium (THOMS, *C.* **1904** II, 1125). In Kobuschiöl (SCH. & Co., Ber. April **1908**, S. 57). In japanischem Sternanisöl (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 988; SCH. & Co., Ber. April **1909**, S. 52). In chinesischem Sternanisöl (SCH. & Co., Ber. April **1910**, S. 100). In japanischem Zimtblätteröl aus Cinnamomum Loureirii (SCH. & Co., Ber. Okt. **1904**, S. 100). In Zimtwurzelöl aus Cinnamomum zeylanicum (PILGRIM, *C.* **1909** I, 534). In Campheröl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1888**, S. 8). Im Öl aus der Rinde von Ocotea usambarensis (R. SCHMIDT, WEILINGER, *B.* **39**, 654). Im Öl der Blätter von Tetranthera citrata (SCH. & Co., Ber. April **1905**, S. 87). In Lorbeerblätter- und -beerenöl (WALLACH, *A.* **252**, 96, 98). Im Öl der Blätter des californischen Lorbeerbaums (POWER, LEES, *Soc.* **85**, 633). In Apopinöl (KEIMAZU, nach SCH. & Co., Ber. Okt. **1903**, S. 11). In einem Boldoblätteröl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1907**, S. 16). In Carquejaöl (SCH. & Co., Ber. April **1896**, S. 70). In Rautenöl (POWER, LEES, *Soc.* **81**, 1590). In Weißzimtöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1890**, S. 53). In Myrtenöl (JAHNS, *Ar.* **227**, 175). In Pimentöl (SCH. & Co., Ber. April **1904**, S. 79). In Chekenblätteröl (WEISS, *Ar.* **226**, 669). Als Hauptbestandteil im Cajeputöl (WALLACH, *A.* **225**, 315; vgl. WRIGHT, LAMBERT, *B.* **7**, 598) und im Niaouliöl (BERTRAND, *C. r.* **116**, 1071; *Bl.* [3] **9**, 435). Im Öl von Melaleuca acuminata und Mel. uncinata (SCH. & Co., Ber. April **1892**, S. 44); von Mel. linariifolia (SCH. & Co., Ber. Okt. **1906**, S. 13), von Mel. thymifolia und nodosa (BAKER, SMITH, nach SCH. & Co., Ber. April **1907**, S. 15; Okt. **1908**, S. 22). Im Öl von Eucalyptus Globulus (JAHNS, *B.* **17**, 2942; *Ar.* **223**, 54) und vielen anderen Eucalyptusölen (BAKER, SMITH, nach *Gildem.-Hoffm.* **3**, 235; BAKER, SMITH, *C.* **1905** II, 1342; vgl. auch *Gildem.-Hoffm.* **1**, 544). Im Öl von Vitex Agnus Castus (SCH. & Co., Ber. April **1908**, 125). In Rosmarinöl (WEBER, *A.* **238**, 93). Spurenweise im französischen Lavendelöl (SCH. & Co., Ber. April **1903**, 41; vgl. auch *Gildem.-Hoffm.* **3**, 468), reichlicher im englischen (Mitcham-)Lavendelöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1894**, 31). In Spiköl (VOIRY, BOUCHARDAT, *C. r.* **106**, 551). In Salbeiöl (WALL., *A.* **252**, 104; *C.* **1905** II, 674). In amerikanischem Pfefferminzöl (POWER, KLEBER, *Ar.* **232**, 646). In französischem Pfefferminzöl (ROURE-BERTRAND Fils, *C.* **1909** II, 1055). In russischem Pfefferminzöl (SCHINDELMEISER, *C.* **1906** II, 1764). In russischem (SCH. & Co. Ber. April **1898**, S. 30) und deutschem Krauseminzöl (HAENSEL, *C.* **1907** I, 1332). In Réunion-Basilicum-Öl und im deutschen Basilicum-Öl (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 177, 183; vgl. HIRSCHSOHN, *C.* **1893** II, 596). Im Öl von Blumea balsamifera (JONAS, in SCH. & Co., Ber. April **1909**, S. 149). In Schafgarbenöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1894**, S. 55). In Iva-Öl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1894**, S. 27). In Öl von Artemisia Herba-alba (GRIMAL, *Bl.* [3] **31**, 696). In Beifußöl (SCH. & Co., *Gildem.-Hoffm.* **3**, 691; Ber. Okt. **1903**, S. 82). Als Hauptbestandteil im Wurmsamenöl (Artemisia maritima) (WALL., BRASS, *A.* **225**, 292; vgl. HELL, STÜRCKE, *B.* **17**, 1970). Im Öl von Artemisia frigida (RABAK, *C.* **1905** I, 1557). Fernere Angaben über das Vorkommen von Cineol in äther. Ölen s. *Gildem.-Hoffm.* **1**, **544**.

Bildung. Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Säuren auf Pinen (Bd. V, S. 144) (WALLACH, *A.* **246**, 237), α-Terpineol (Bd. VI, S. 58) (WALL., *A.* **275**, 106) oder Terpinhydrat (Bd. VI, S. 745) (WALL., *A.* **239**, 18); aus Terpinhydrat auch beim Erhitzen mit Chloraceton (DENARO, SCARLATA, *G.* **38** I, 401). Neben anderen Produkten aus Fenchylamin (Bd. XII, S. 44) mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (WALL., VIRCK, *A.* **362**, 187).

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Zur *Abscheidung* des Cineols aus cineolreichen Ölen oder Fraktionen kühlt man zur Krystallisation ab (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 545) oder man führt es durch Einleiten von Bromwasserstoff nach Verdünnung mit Petroläther in die Bromwasserstoff-Verbindung (S. 26) über und zersetzt diese durch Wasser (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* **246**, 280). Abscheidung mit Phosphorsäure: SCAMMELL, D. R. P. 80118; *Frdl.* **4**, 1308; mit Arsensäure: SMITH, Amerik. Patent 705545; MENK, D. R. P. 132606; *C.* **1902** II, 236; THOMS, MOLLE, *Ar.* **242**, 172; mit Resorcin: SCH. & Co., Ber. Okt. **1907**, S. 31.

Physikalische Eigenschaften. Farblose, campherähnlich riechende, in der Kälte krystallisierende Flüssigkeit. Erstarrt bei + 1°, schmilzt bei 1—1,5° (SCH. & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 546; vgl. *A.* **239**, 22; SCH. & Co., Ber. Okt. **1907**, S. 34). Kp: 176—177° (WALLACH, *A.* **225**, 295). D^{15}: 0,930 (THOMS, MOLLE, *Ar.* **242**, 173). D^{16}: 0,92297 (WALL., *A.* **225**, 295); D^{20}: 0,9267 (WALL., *A.* **245**, 195). 1 l Wasser löst bei 15° 2,15 ccm Cineol (SACKUR, *B.* **35**, 1244). n_D^{20}: 1,45839 (WALL., *A.* **245**, 195). Ist in verd. Mineralsäuren ebenso löslich, in wäßr. Alkalien schwerer löslich als in Wasser (SA.). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1460,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **18**, 400).

Chemisches Verhalten. Beim Kochen von Cineol mit Salpetersäure (D: 1,15) entsteht neben niederen Fettsäuren hauptsächlich Oxalsäure (WALLACH, BRASS, *A.* **225**, 296); beim Erwärmen mit wäßr. Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad erhält man Cineolsäure

$$\begin{array}{l}\quad\quad\quad H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ (HO_2C)(CH_3)C—O—C(CH_3)_2\end{array}$$

(Syst. No. 2593), außerdem Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure (WALL., GILDEMEISTER, *A.* **246**, 268). Erhitzt man Cineol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96), rotem Phosphor und metallischem Quecksilber im geschlossenen Rohr auf schließlich 220—225°, so erhält man als Hauptprodukt „Cineolen" $C_{10}H_{18}$ (Bd. V, S. 90), außerdem einen polymerisierten Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_x$ (THOMS, MOLLE, *Ar.* **242**, 181). Cineol gibt in Petroläther mit Brom Additionsverbindungen; je nach der Menge des angewandten Broms läßt sich die Verbindung $C_{10}H_{18}O + 2Br(?)$ oder die Verbindung $2C_{10}H_{18}O + 2Br(?)$ erhalten (WALL., BRASS, *A.* **225**, 302; WALL., *A.* **230**, 227; vgl. HELL, RITTER, *B.* **17**, 1976)[1]. Aus Cineol und Jod in Petroläther bilden sich jodhaltige Produkte wechselnder Zusammensetzung (WALL., BRASS, *A.* **225**, 306; WALL., *A.* **230**, 227 Anm.)[2]. Cineol absorbiert Chlorwasserstoff (VÖLCKEL, *A.* **87**, 315) und liefert damit in der Kälte die Verbindung $C_{10}H_{18}O + HCl$ (S. 26) (HELL, RITTER, *B.* **17**, 1977; vgl. WALL., BRASS, *A.* **225**, 297); leitet man trocknen Chlorwasserstoff bei 40—50° in Cineol, so entsteht als Hauptprodukt hochschmelzendes Dipentenbishydrochlorid (Bd. V, S. 50) (HELL, RITTER, *B.* **17**, 1978), während beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedendes Cineol Dipenten (Bd. V, S. 137) gebildet wird (WALL., BRASS, *A.* **225**, 299). Leitet man unter Eiskühlung Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Cineol und Eisessig, so erhält man als Hauptprodukt das niedrigschmelzende Dipentenbishydrochlorid (Bd. V, S. 50) (BAEYER, *B.* **26**, 2863). Mit Bromwasserstoff liefert Cineol unter Kühlung die Verbindung $C_{10}H_{18}O + HBr$ (S. 26) (HELL, RITTER, *B.* **17**, 2609). Fügt man zu einem Gemisch von Cineol und Eisessig unter Kühlung allmählich eine Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, so erhält man nach anfänglicher Bildung der Additionsverbindung als Hauptprodukt niedrigschmelzendes Dipentenbishydrobromid (Bd. V, S. 52); wird die Kühlung unterlassen, so wird statt des niedrigschmelzenden das hochschmelzende Dipentenbishydrobromid erhalten (BAEYER, *B.* **26**, 2863). Aus Cineol und Jodwasserstoff entsteht nach intermediärer Bildung einer unbeständigen Verbindung Dipentenbishydrojodid (Bd. V, S. 55) (WALL., BRASS, *A.* **225**, 300; WALL., *A.* **225**, 316; HELL, RI., *B.* **17**, 2611). Beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entstehen Terpinen (Bd. V, S. 126) und Terpinolen (Bd. V, S. 133) (WALL., *A.* **239**, 22). Durch Destillation mit Phosphorpentoxyd erhält man neben anderen Produkten Dipenten (HELL, STÜRCKE, *B.* **17**, 1971). Cineol liefert eine Additionsverbindung mit Tetrajodpyrrol („Jodol", Syst. No. 3048) (HIRSCHSOHN, *J.* **1893**, 2242; BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 178). Weitere Additionsverbindungen des Cineols s. S. 26. Aus Cineol und Formaldehyd entsteht (am besten in Gegenwart von Alkalien oder von Säuren) eine Verbindung, die mit heißem Wasser leicht Formaldehyd abspaltet (HENSCHKE, D. R. P. 164884; *C.* **1905** II, 1752). Erhitzt man Cineol mit Benzoylchlorid auf ca. 150° im geschlossenen Rohr, destilliert mit Wasserdampf und behandelt das übergegangene, chlorhaltige Produkt mit alkoh. Kalilauge, so erhält man Dipenten (WALLACH, BRASS, *A.* **225**, 308).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erhielten KEHRMANN, FALKE, *Helv. chim. Acta* **7**, 995 durch Sättigen einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Cineol und 3 At.-Gew. Brom mit Bromwasserstoff eine Verbindung $C_{10}H_{18}O + HBr + 2Br$.

[2]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] FROMM, FLUCK, *A.* **405**, 179. Aus Cineol und jodhaltiger Jodwasserstoffsäure oder aus Cineol und angesäuerter Jodjodkaliumlösung erhielten FROMM, FLUCK, *A.* **405**, 177 eine Verbindung $2C_{10}H_{18}O + HI + 2I$.

Nachweis und Bestimmung. Zum raschen Nachweis von Cineol löst man in 3—15 Tropfen des zu prüfenden Öls unter gelindem Erwärmen 0,01—0,05 g Tetrajodpyrrol; beim Abkühlen bezw. binnen 24 Stdn. scheidet sich die Additionsverbindung (s. bei Tetrajodpyrrol, Syst. No. 3048) in Krystallen ab (HIRSCHSOHN, *J.* **1893**, 2242; BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 178). Nachweis und Bestimmung von Cineol als Bromwasserstoff-Verbindung: WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* **246**, 280; SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1907**, S. 29; *Gildem.-Hoffm.* **1**, 621. Bestimmung als Phosphorsäure-Verbindung: HELBING, PASSMORE, vgl. *Gildem.-Hoffm.* **1**, 622; SCH. & Co., Ber. April **1906**, S. 75; Okt. **1907**, S. 30; BENNETT, *C.* **1908** I, 490. Bestimmung durch Absorption mittels $50^0/_0$iger wäßriger Resorcinlösung: SCH., Ber. Okt. **1907**, S. 32; April **1908**, S. 44; WIEGAND, LEHMANN, *Ch. Z.* **32**, 109; vgl. BENNETT, *C.* **1908** I, 490.

Additionelle Verbindungen des Cineols $C_{10}H_{18}O + 2\,Br$ (?)[1]. *B.* Aus Cineol in Petroläther mit überschüssigem Brom unter guter Kühlung (WALLACH, BRASS, *A.* **225**, 303; WALL., *A.* **230**, 227). Rote Prismen oder Nadeln. Sehr unbeständig; unlöslich in Wasser; regeneriert mit alkoh. Kali Cineol; zerfällt beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr unter Bildung von Dipenten-tetrabromid (Bd. V, S. 54) (WALL., BR.). — $2\,C_{10}H_{18}O + 2\,Br$ (?). *B.* Man bringt Cineol in Petroläther mit (nicht überschüssigem) Brom zusammen und filtriert von dem zuerst ausfallenden Produkt ab; aus der Lösung scheidet sich die Verbindung $2C_{10}H_{18}O + 2\,Br$ (?) ab (WALLACH, *A.* **230**, 228; vgl. HELL, RITTER, *B.* **17**, 1976). Rote Nadeln. — $C_{10}H_{18}O + HCl$. *B.* Scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Cineol unterhalb 10—12° ab (HELL, RITTER, *B.* **17**, 1977; vgl. WALLACH, BRASS, *A.* **225**, 297). Krystalle. F: 30—35°; gibt schon an der Luft HCl ab; wird durch Wasser in Cineol und HCl zerlegt (HELL, R.). — $C_{10}H_{18}O + HBr$. *B.* Man leitet in zweckmäßig durch Petroläther verdünntes (WALL., GILDEMEISTER, *A.* **246**, 280) Cineol unter Kühlung Bromwasserstoff (HELL, RITTER, *B.* **17**, 2609). Krystallmasse. F: 56—57° (WALL., GIL.). Zerfließt schnell an der Luft (HELL, R.). Zersetzt sich mit Wasser leicht in die Komponenten (WALL., GIL.). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{18}O + H_3PO_4$ (?). Weiß, krystallinisch; wird durch Wasser leicht in die Komponenten zersetzt (SCAMMELL, D. R. P. 80118; *Frdl.* **4**, 1308; BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2689). — Verbindung mit Arsensäure. Weiße Krystalle; schmilzt, langsam erhitzt, gegen 95°; löslich in Alkohol und Äther; wird durch Wasser in die Komponenten zersetzt (MERCK, D. R. P. 132606; *Frdl.* **6**, 1231). — Verbindung mit Oxalsäure $2\,C_{10}H_{18}O + C_2H_2O_4$. Salmiakähnliche Krystalle; zersetzt sich schon gegen 50° und gibt im Vakuum über Schwefelsäure allmählich das Cineol ab (BAE., VI., *B.* **35**, 1212). — Verbindung mit α-Naphthol $C_{10}H_{18}O + C_{10}H_8O$ (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 900). Nadeln (aus Glycerin). F: 78° (PI., KEN.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln (HENNING, D. R. P. 100551; *C.* **1899** I, 764). — Verbindung mit β-Naphthol $C_{10}H_{18}O + C_{10}H_8O$ (PI., KEN.). F: 50° (PI., KEN.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln (HENN.). — Verbindung mit Resorcin $2C_{10}H_{18}O + C_6H_6O_2$. *B.* Durch Lösen von 1 Tl. Resorcin in 10 Tln. heißem Cineol (BAE., VI., *B.* **35**, 1209). Rhombenförmige Blätter. F (unscharf): 80—85°; leicht löslich, außer in Wasser, verliert im Vakuum langsam alles Cineol (BAE., VI.). Löslich in konzentrierter wäßriger Resorcinlösung (WIEGAND, LEHMANN, *Ch. Z.* **32**, 109). — Verbindung mit Pyrogallol $C_{10}H_{18}O + C_6H_6O_3$. Flächenreiche Prismen ohne scharfen Schmelzpunkt; leicht löslich in Äther und Alkohol; wird von Benzol und Chloroform zerlegt (BAE., VI., *B.* **35**, 1210). — Verbindung mit Äthylmagnesiumjodid $2\,C_{10}H_{18}O + C_2H_5\cdot MgI$. *B.* Entsteht als weißer Niederschlag beim Zusammengeben der Komponenten in äther. Lösung (PI., KEN.). Wird von Wasser unter Bildung von Cineol zersetzt, geht beim Erhitzen auf 170—190° unter Gasentwicklung in eine harte Masse über, aus welcher α-Terpineol (Bd. VI, S. 58) und ein Diterpen isoliert werden können. — $2\,C_{10}H_{18}O + ZnI_2$. Prismen, erweicht bei 75—80°; schmilzt bei 130—131°; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (PI., KEN.). — $2\,C_{10}H_{18}O + CdI_2$. Würfel; besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt (PI., KEN.). — Verbindung mit Ferrocyanwasserstoff $2\,C_{10}H_{18}O + 4\,HCN + Fe(CN)_2 + {}^1/_2\,H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Weißes Pulver; wird durch viel Wasser zersetzt (BAE., VI., *B.* **34**, 2690). — Verbindung mit Ferricyanwasserstoff $2\,C_{10}H_{18}O + 3\,HCN + Fe(CN)_3 + 3\,H_2O$ (im Vakuum getrocknet) (BAE., VI., *B.* **34**, 2690). Gelbe Prismen. Geht beim Verreiben mit einer Lösung von Cineol in Aceton in die acetonhaltige Verbindung $2C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + C_3H_6O + 3\,H_2O$ über. — Verbindung mit Kobalticyanwasserstoff $3\,C_{10}H_{18}O + 3\,HCN + Co(CN)_3$. Schwach gelbe Krystalle (aus Alkohol); schmilzt nicht bis 285° (PI., KEN.).

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] KEHRMANN, FALKE, *Helv. chim. Acta* **7**, 995.

C. Stammkerne $C_nH_{2n-4}O$.

1. Furan[1]**, Furfuran** C_4H_4O. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:

$$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \|^{4}\ \ {}^{3}\| \\ \|_{5}\ {}_{1}\ {}_{2}\| \\ HC\cdot O\cdot CH \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \|\beta'\ \ \beta\| \\ \|\alpha'\ \ \alpha\| \\ HC\cdot O\cdot CH \end{array}.$$

Furan wurde zuerst von Rohde erhalten und von Limpricht, *B.* **3**, 90; *A.* **165**, 281 (unter der Bezeichnung Tetraphenol) beschrieben.

Vorkommen und Bildung. Furan entsteht bei der Destillation des kienigen Holzes von Pinusarten und findet sich daher in Holzölen (Atterberg, *B.* **13**, 879) und im finnländischen Kienöl (Aschan, *Z. Ang.* **20**, 1813). Durch Erhitzen von Succindialdehyd (Bd. I, S. 767) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° (Harries, *B.* **34**, 1496). Bei der Destillation des neutralen Calciumsalzes der Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601), neben anderen Produkten (Metzner, Vorländer, *B.* **31**, 1886). Beim Destillieren von Furan-dihydrid-(2.5) (S. 20) mit Phosphorpentachlorid (Henninger, *A. ch.* [6] **7**, 220). Bei der Destillation von brenzschleimsaurem Barium (Syst. No. 2574) mit Natronkalk (Limpricht, *A.* **165**, 281), neben Cyclopropen(?) (Bd. V, S. 61) und Kohlenoxyd (Freundler, *C. r.* **124**, 1157; *Bl.* [3] **17**, 611, 614).

Darst. Brenzschleimsäure wird 2 Stunden im geschlossenen Rohre auf 260—275° erhitzt (Fr., *C. r.* **124**, 1157; Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 269).

Physikalische Eigenschaften. Flüssig; erstarrt bei raschem Verdunsten (Li.). Kp_{758}: 32° (Canzoneri, Oliveri, *G.* **16**, 490); Kp_{758}: 31,4—31,6° (He.). D^0: 0,9644; D^{15}: 0,9444 (He.); $D_4^{21,4}$: 0,90857 (Nasini, Carrara, *G.* **24** I, 278). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Li.). $n_\alpha^{21,4}$: 1,40703; $n_\gamma^{21,6}$: 1,42470 (Na., Car.). Molekularrefraktion: Kanonnikow, Ж. **33**, 100, 120; Na., Car., *G.* **24** I, 279. Absorption im Ultraviolett: Hartley, Dobbie, *Soc.* **73**, 601.

Chemisches Verhalten. Bei der Reduktion von Furan mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel bei 170° entstehen Furantetrahydrid (S. 10) und n-Butylalkohol neben anderen Produkten (Bourguignon, *C.* **1908** I, 1630). Bei Behandlung von Furan mit rauchender Salpetersäure in Essigsäureanhydrid entsteht 5-Nitro-2-acetoxy-furan-dihydrid-(2.5)(?)

$$\begin{array}{l} \quad\ \ HC\text{==}CH \\ O_2N\cdot H\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}H\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$$

(?) (in Bd. II, S. 157 gemäß der früheren Formulierung als Monoacetat der Enolform des Nitrosuccinaldehyds aufgeführt) (Marquis, *C. r.* **134**, 776; *A. ch.* [8] **4**, 227; vgl. Freure, Johnson, *Am. Soc.* **53** [1931], 1142), neben wenig 5.5'-Dinitro-difuryl-(2.2') (Syst. No. 2673) (Rinkes, *R.* **50** [1931], 981; vgl. M., *A. ch.* [8] **4**, 233). Furan wird von Säuren in eine braune amorphe Substanz übergeführt (Li.). Wird von Alkalien nicht angegriffen (Li.). Furan wird auch von Natrium nicht verändert (Li.). Verbindet sich weder mit Disulfiten (Li.) noch mit Hydroxylamin noch mit Anilin (He.). — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan smaragdgrün (Can., Ol.).

$C_4H_4O + Ni(CN)_2 + NH_3$. *B.* Aus Furan mit ammoniakalischer Nickelcyanürlösung (Hofmann, Arnoldi, *B.* **39**, 342). — Hellviolettweißer krystalliner Niederschlag. Gibt schon bei Zimmertemperatur Furan ab.

Substitutionsprodukte des Furans.

3-Brom-furan $C_4H_3OBr = \begin{array}{c} HC\text{---}CBr \\ \| \quad\ \ \| \\ HC\cdot O\cdot CH \end{array}$. *B.* Beim Destillieren von 1 Tl. 3-Brom-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit 4 Tln. Calciumoxyd (Canzoneri, Oliveri, *G.* **17**, 43). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 103°. Riecht ätherisch.

---

[1]) Bezüglich der Benennung der vom Furan sich ableitenden Radikale herrscht in der Originalliteratur Ungleichförmigkeit, die leicht zu Verwechslungen führen kann. Zweckmäßig erscheint die folgende Auswahl, die in diesem Handbuch benutzt wird:

$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \| \quad\ \ \| \\ HC\cdot O\cdot C\text{---} \end{array}$ α-Furyl oder Furyl-(1)

$\begin{array}{c} HC\text{---}C\text{---} \\ \| \quad\ \ \| \\ HC\cdot O\cdot CH \end{array}$ β-Furyl oder Furyl-(2)

$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \| \quad\ \ \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\text{---} \end{array}$ Furfuryl

$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \| \quad\ \ \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH< \end{array}$ Furfuryliden

$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \| \quad\ \ \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot C\leqslant \end{array}$ Furfurenyl

$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \| \quad\ \ \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CO\text{---} \end{array}$ Furfuroyl (auch Pyromucyl).

3.4.5-Trichlor-2-brom-furan $C_4OCl_3Br = \begin{matrix} ClC & — & CCl \\ \| & & \| \\ ClC\cdot & O & \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen von Trichlorbrenzschleimsäure (Syst. No. 2574) in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Brom, neben Dichlormaleinsäure (Bd. II, S. 753) (HILL, JACKSON, *Am.* **12**, 124). — Tafeln (aus Alkohol). F: 75—76°.

2.5-Dibrom-furan $C_4H_2OBr_2 = \begin{matrix} HC & — & CH \\ \| & & \| \\ BrC\cdot & O & \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Man tröpfelt allmählich 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 5-Brom-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) in überschüssiger Kalilauge, trocknet das erhaltene Öl bei Luftabschluß und destilliert es im Vakuum (HILL, HARTSHORN, *B.* **18**, 448). Beim Eintropfen von Brom, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, in eine auf —5° abgekühlte Lösung von Furan in Tetrachlorkohlenstoff (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 222). — Erstarrt bei 7—8° und schmilzt bei 9—10° (HI., HA.). F: +5° (HE.). Kp_{15}: 62—63° (HI., HA.); Kp_{30}: 34—66° (HE.); siedet im Wasserstoffstrom unter geringer Zersetzung bei 164—165° unter 764 mm Druck (HI., HA.). — Oxydiert sich an der Luft rasch zu der Verbindung $(C_4H_2O_2Br_2)_x$ die amorph und unlöslich ist; bedeckt man das 2.5-Dibrom-furan mit Wasser, so oxydiert es sich bei Berührung mit Luft zu Maleinsäure (Bd. II, S. 748) (HI., HA.). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht Fumarsäure (Bd. II, S. 737) (HI., HA.). Nimmt direkt 4 Atome Brom auf unter Bildung der hochschmelzenden und der niedrigschmelzenden Form des 2.2.3.4.5.5-Hexabrom-furantetrahydrids (S. 10, 11) (HI., HA.).

3.4-Dibrom-furan $C_4H_2OBr_2 = \begin{matrix} BrC & — & CBr \\ \| & & \| \\ HC\cdot & O & \cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Destillieren von 1 Tl. 3.4-Dibrom-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit 2 Tln. trocknem Calciumhydroxyd (CANZONERI, OLIVERI, *G.* **15**, 115). — Flüssig. Kp: 165—167°.

2.3.4-Tribrom-furan $C_4HOBr_3 = \begin{matrix} BrC & — & CBr \\ \| & & \| \\ HC\cdot & O & \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von konzentrierter alkoholischer Natronlauge auf 2.3.4.5.5-Pentabrom-tetrahydrobrenzschleimsäure (Syst. No. 2572) bei niedriger Temperatur, neben Tribrombrenzschleimsäure (Syst. No. 2574) (HILL, SANGER, *A.* **232**, 72, 91). — Flüssig. Kp_{20}: 96—98°. Entwickelt mit Brom schon in der Kälte Bromwasserstoff.

Tetrabromfuran $C_4OBr_4 = \begin{matrix} BrC & — & CBr \\ \| & & \| \\ BrC\cdot & O & \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln der hochschmelzenden Form des 2.2.3.4.5.5-Hexabrom-furantetrahydrids (S. 10) mit alkoh. Kali (HILL, *B.* **16**, 1132). Durch langsames Zuführen von Brom mittels eines Luftstromes zu 3.4-Dibrombrenzschleimsäure (Syst. No. 2574) in Wasser, neben geringen Mengen α.β-Dibrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $\begin{matrix} BrC & = & CBr \\ | & & | \\ H_2C\cdot & O & \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2460) (HILL, SANGER, *A.* **232**, 87; vgl. HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 203). Aus Tribrombrenzschleimsäure (Syst. No. 2574) und wäßr. Brom, neben einer geringen Menge Dibrommaleinsäure (Bd. II, S. 756) (HI., S., *A.* **232**, 96). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°; leicht löslich in heißem Alkohol (HI., S.). — Wird in Luft oder besser in reinem trocknem Sauerstoff unter der Einwirkung von direktem Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur zu dem bei 58—59° schmelzenden Dibrommaleinsäure-dibromid BrOC·CBr:CBr·COBr oder $\begin{matrix} BrC\cdot CBr_2 \\ \| \\ BrC — CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (Bd. III, S. 938) oxydiert; als Nebenprodukt tritt unter Bromentwicklung Dibrommaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) auf (TORREY, *Am.* **19**, 668). Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder mit Bromwasser Dibrommaleinsäure (HI., HARTSHORN, *B.* **18**, 450). Nimmt direkt 2 Atome Brom auf unter Bildung von 2.2.3.4.5.5-Hexabrom-furandihydrid (S. 21) (HI., HA.).

2.5-Dijod-furan $C_4H_2OI_2 = \begin{matrix} HC & — & CH \\ \| & & \| \\ IC\cdot & O & \cdot CI \end{matrix}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Furan-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2595) mit Jod und Jodkalium beim Erhitzen in wäßr. Lösung auf 120° (PHELPS, HALE, *Am.* **25**, 457). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 47°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert mit Brom unter Jodabscheidung 2.2.3.4.5.5-Hexabromfurantetrahydrid (S. 10).

2-Nitro-furan [1]) $C_4H_3O_3N = \begin{matrix} HC & — & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot & O & \cdot C\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Man nitriert Furan mit rauchender Salpetersäure (D: 1,51) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, gießt auf Eis, verdünnt mit

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von RINKES, *R.* **49**, 1169; **50**, 590; FREURE, JOHNSON, *Am. Soc.* **53**, 1142.

Wasser, äthert aus, wäscht die äther. Lösung erst mit Natriumdicarbonatlösung bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung, dann mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat, verdunstet vorsichtig den Äther und behandelt das erhaltene Produkt [1]) mit trocknem Pyridin (MARQUIS, *C. r.* **132**, 141; **134**, 777; *A. ch.* [8] **4**, 225). — Gelblichweiße Krystalle (aus Petroläther). F: 28°. — Riecht ähnlich wie Nitrotoluol. Leicht löslich in Äther und Wasser, löslich in Alkalien mit orangebrauner Farbe.

2.5-Dinitro-furan [2]) $C_4H_2O_5N_2$ = $\begin{array}{c}HC\text{—}CH\\ O_2N\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot NO_2\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) auf 2-Nitro-furan (S. 28) auf dem Wasserbad (MARQUIS, *C. r.* **135**, 507; *Bl.* [3] **29**, 277; *A. ch.* [8] **4**, 230). Aus 5-Nitro-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) und konz. Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder aus 5-Nitro-furan-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2629) durch konz. Salpetersäure (HILL, WHITE, *Am.* **27**, 198). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 101° (H., W.), 101,5° (korr.) (M.). Sublimiert leicht bei niedriger Temperatur (H., W.). Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (H., W.; M.). Mit Wasserdampf langsam flüchtig (H., W.). Erleidet durch Barytwasser Zersetzung unter Bildung von maleinsaurem Barium (Bd. II, S. 751), Bariumnitrit, Bariumcarbonat und Ammoniak (H., W.).

3.4-Dibrom-2.5-dinitro-furan $C_4O_5N_2Br_2$ = $\begin{array}{c}BrC\text{—}CBr\\ O_2N\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot NO_2\end{array}$. *B.* Entsteht neben 3.4-Dibrom-5-nitro-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) beim Eintragen von 3.4-Dibrom-furan-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2634) in rauchende Salpetersäure (HILL, PALMER, *Am.* **10**, 391). — Prismen oder Nadeln (aus heißem Wasser); gelbe Prismen mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol), die an der Luft verwittern. F: 150—151°. Schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser, reichlich in Benzol.

Schwefelanalogon des Furans und seine Derivate.

Thiophen [3]) C_4H_4S. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen: $\begin{array}{c}HC\text{—}CH\\ \|^{4}_{5}\;\;{}_{1}\;\;{}^{3}_{2}\|\\ HC\cdot S\cdot CH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}HC\text{—}CH\\ \|\beta'\;\;\beta\|\\ \|\alpha'\;\;\alpha\|\\ HC\cdot S\cdot CH\end{array}$.

Literatur: V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888].

Vorkommen. Im Erdöl von Grosny (CHARITSCHKOW, Ж. **31**, 655; *C.* **1899** II, 920).

Bildung. Thiophen entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich in dem aus Steinkohlenteer gewonnenen Handelsbenzol; in diesem ist es 1883 von V. MEYER (*B.* **16**, 1465) aufgefunden worden. Das von V. MEYER untersuchte Handelsbenzol enthielt ca. 0,5% Thiophen (V. MEYER, *B.* **16**, 1465; V. M., Die Thiophengruppe, S. 7—11; vgl. SCHWALBE, *B.* **37**, 324; LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 2463). Thiophen entsteht auch bei der Destillation der Braunkohle und findet sich daher im Braunkohlenteer (HEUSLER, *B.* **28**, 494; SCHULTZ, WÜRTH, *C.* **1905** I, 1444). — Thiophen wird synthetisch erhalten beim Überleiten von Äthylen, Leuchtgas oder Ligroindämpfen über erhitzten Pyrit (V. M., *B.* **18**, 217). Beim Erhitzen von Diäthyläther mit Schwefelphosphor auf 300° (V. M., *B.* **18**, 218). Beim Durchleiten von Diäthylsulfid (Bd. I, S. 344) durch ein glühendes Rohr (V. M., *B.* **18**, 217). Bei der Destillation eines Gemisches von 1 Gew.-Tl. Erythrit (Bd. I, S. 525) mit 1 Gew.-Tl. Phosphorpentasulfid (PAAL, TAFEL, *B.* **18**, 688). Beim Kochen von Paraldehyd (Syst. No. 2952) mit Schwefelphosphor (V. M., *B.* **18**, 218). Durch Erhitzen von Succindialdehyd (Bd. I, S. 767) mit 2 Tln. „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 3 Tln. Schwefel mit 2 Tln. rotem Phosphor; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe, S. 39 Anm.) (HARRIES, *B.* **34**, 1496). Beim Kochen von Crotonsäure (Bd. II, S. 408) oder Buttersäure mit Schwefelphosphor (V. M., *B.* **18**, 217). Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) mit Phosphorpentasulfid auf 140° oder besser beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit „Phosphortrisulfid" (VOLHARD, ERDMANN, *B.* **18**, 454; SCHIFF, *B.* **18**, 1601). Aus sulfobernsteinsaurem Kalium (Bd. IV, S. 25) und „Phosphortrisulfid" (Vo., E.). Durch Destillation des Calciumsalzes der Thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) mit Calciumhydroxyd (PA., TA., *B.* **18**, 457, 460).

---

[1]) In Bd. II, S. 157 als Monoacetat der Enolform des Nitrosuccinaldehyds bezeichnet; die Verbindung ist nach FREURE, JOHNSON, *Am. Soc.* **53** [1931], 1142 wahrscheinlich als 5-Nitro-2-acetoxy-furan-dihydrid-(2.5) $\begin{array}{c}HC{=\!=}CH\\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot H\overset{|}{C}\cdot O\cdot\overset{|}{C}H\cdot NO_2\end{array}$ aufzufassen.

[2]) Vgl. S. 28 Anm.

[3]) Benennung der Radikale der Thiophen-Reihe:

SC_4H_3—	$SC_4H_3\cdot CH_2$—	$SC_4H_3\cdot CH$<	$SC_4H_3\cdot CO$—
Thienyl	Thenyl	Thenyliden	Thenoyl.

Darstellung. Zur Isolierung von Thiophen aus Steinkohlenteer-Benzol wurden die folgenden Verfahren angegeben: Man schüttelt 400 kg Handelsbenzol 2 Stdn. mit 16 kg konz. Schwefelsäure, verdünnt alsdann die schwefelsaure Lösung mit Wasser, neutralisiert sie mit Bleicarbonat, führt das erhaltene Bleisalz in das Ammoniumsalz über und destilliert dieses (V. MEYER, *B.* **17**, 2642; vgl. V. M., *B.* **16**, 1467, 1471; K. E. SCHULZE, *B.* **18**, 497). Man kocht 1 kg Handelsbenzol mit einer Lösung von 40 g Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig und destilliert den entstandenen Niederschlag mit mäßig starker Salzsäure (DIMROTH, *B.* **32**, 758; *C.* **1901** I, 454; vgl. SCHWALBE, *B.* **38**, 2208). Zur synthetischen Darstellung von Thiophen eignet sich die Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit „Phosphortrisulfid" (VOLHARD, ERDMANN, *B.* **18**, 454; SCHIFF, *B.* **18**, 1601; vgl. Organic Syntheses, Vol. XII [New York 1932], S. 72).

Physikalische Eigenschaften. Flüssigkeit von schwachem, benzolähnlichem Geruch (V. MEYER, *B.* **16**, 1471; PAAL, TAFEL, *B.* **18**, 460). Erstarrt im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Äther krystallinisch (VOLHARD, ERDMANN, *B.* **18**, 455). Kp: 84° (korr.) (V. M., *B.* **16**, 1471); Kp_{760}: 84° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1204); $Kp_{748,5}$: 84—85° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 376; Kp_{731}: 83—84° (PAAL, TAFEL, *B.* **18**, 460). D_4^{0}: 1,08844; $D_4^{15,4}$: 1,07047; $D_4^{34,1}$: 1,04843; $D_4^{55,2}$: 1,02165; $D_4^{60,1}$: 1,01668; $D_4^{73,5}$: 1,00158; $D_4^{79,3}$: 0,99266; D_4^{84}: 0,98741 (SCHIFF, *B.* **18**, 1601); D_5^{5}: 1,0819; D_{10}^{10}: 1,0764; D_{20}^{20}: 1,0658 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1204); $D_4^{18,5}$: 1,0664 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388); D_{22}^{22}: 1,062 (V. M., *B.* **16**, 1471); $D_4^{25,1}$: 1,05928 (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 70; NA., CARRARA, *G.* **24** I, 278); $D_4^{16,8}$: 1,06835; $D_4^{19,7}$: 1,06466 (KNOPS, *A.* **248**, 204). Mischt sich nicht mit Wasser (V. M., *B.* **16**, 1471). Bildet mit Benzol feste Lösungen (BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 611). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 666; BE., *Ph. Ch.* **22**, 611; in Anilin und in Dimethylanilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 40, 52. $n_\alpha^{18,5}$: 1,52499; $n_D^{18,5}$: 1,52989; $n_\gamma^{18,5}$: 1,55321 (BRÜHL); $n_\alpha^{20,2}$: 1,523573; $n_D^{19,7}$: 1,528736; $n_\gamma^{20,0}$: 1,551859 (KNOPS, *A.* **248**, 204); $n_\alpha^{25,1}$: 1,52202; $n_D^{25,1}$: 1,52684; $n_\gamma^{25,1}$: 1,54998 (NA., SC.; NA., CA.). Molekularrefraktion und -Dispersion: KNOPS; NA., SC.; NA., CA. Ultraviolette Absorption in dampfförmigem und flüssigem Zustand: PAUER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **61**, 376. Absorption im Ultraviolett: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **73**, 604. Capillaritätskonstante: SCHIFF, *B.* **18**, 1603. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388. Viscosität: THORPE, RODGER, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **185** A, 500. Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Thiophens bei konstantem Volumen: 669,5 Cal., bei konstantem Druck: 670,9 Cal. (bei Überführung des Schwefels in verd. Schwefelsäure) (BERTHELOT, MATIGNON, *Bl.* [3] **4**, 252). Molekulare Verbrennungswärme des dampfförmigen Thiophens bei konstantem Druck: 610,64 Cal. (bei Überführung des Schwefels in gasförmiges Schwefeldioxyd) (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 348). Kritische Temperatur und kritischer Druck: SCHIFF, PAWLEWSKI, *B.* **21**, 2141. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1117, 1244. Dielektrizitätskonstante: TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428; EGGERS, *C.* **1904** I, 1390.

Chemisches Verhalten. Thiophen zersetzt sich nicht beim Erhitzen bis auf 340° (PAWLEWSKI, *B.* **21**, 2141). Beim Durchleiten von Thiophen durch eine rotglühende Röhre entstehen neben anderen Produkten α.α-Dithienyl und β.β-Dithienyl (Syst. No. 2673) (NAHNSEN, *B.* **17**, 789, 2197; AUWERS, BREDT, *B.* **27**, 1746). Absorption von Stickstoff durch Thiophen bei Einw. dunkler elektrischer Entladungen: BERTHELOT, *C. r.* **124**, 528. Beim Erhitzen von Thiophen mit Jodwasserstoffsäure auf 140° erfolgt Verkohlung und Bildung von Schwefelwasserstoff und freiem Schwefel (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 328). Beim Kochen mit Natrium bleibt Thiophen unverändert (V. MEYER, *B.* **16**, 1472). Beim Einleiten von Chlor in Thiophen unter Kühlung entstehen 2-Chlor- und 2.5-Dichlor-thiophen (S. 32, 33) (WEITZ, *B.* **17**, 794). Beim Eintropfen von Brom in Thiophen unter Kühlung wird 2.5-Dibrom-thiophen (S. 33) neben wenig 2-Brom-thiophen (S. 33) erhalten (V. M., *B.* **16**, 1469, 1472; V. M., STADLER, *B.* **18**, 1489). Läßt man überschüssiges Brom 24 Stdn. lang auf Thiophen einwirken, so wird Tetrabromthiophen (S. 34) gebildet (VOLHARD, ERDMANN, *B.* **18**, 454; vgl. V. M., KREIS, *B.* **16**, 2172). Durch Eintragen von Quecksilberoxyd in ein Gemisch von Thiophen und Jod erhält man je nach den angewandten Mengen 2-Jod- und 2.5-Dijod-thiophen (S. 35) (V. M., KREIS, *B.* **17**, 1558; vgl. THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 5). Thiophen löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter (VO., E., *B.* **18**, 454) bis tiefbrauner (V. M., *B.* **16**, 1468) Farbe, dabei eine Sulfonsäure bildend, welche bei der trocknen Destillation Thiophen regeneriert (V. M., *B.* **16**, 1471). Bei längerer Berührung mit konz. Schwefelsäure zersetzt sich das Thiophen, wobei Schwefelwasserstoff, dann Schwefeldioxyd und bei Zusatz von Wasser ein amorpher, unlöslicher Niederschlag entstehen (V. M., *B.* **16**, 1468). Trägt man Thiophen in eiskalte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure ein und gießt das Produkt in Eiswasser, so erhält man α.α-Dithienyl (Syst. No. 2673) neben Thiophensulfonsäure (TÖHL, *B.* **27**, 666). Die Reaktion zwischen Thiophen und Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid führt zu 2-Chlor-thiophen (S. 32), Dichlor-[α.α-dithienyl] (Syst. No. 2673) und Trichlor-[α.α-dithienyl]

(Syst. No. 2673) (Töhl, Eberhard, *B.* **26**, 2945). Thiophen liefert bei Behandlung mit nitrithaltiger konzentrierter Schwefelsäure eine schön blaue Färbung (Liebermann, *B.* **16**, 1473; **20**, 3231). Thiophen wird beim Zusammenbringen mit konz. Salpetersäure in heftiger Reaktion oxydiert (V. Meyer, *B.* **16**, 1472; Kreis, *B.* **17**, 2073). Beim Durchleiten eines mit Thiophendampf beladenen Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure entsteht 2-Nitro-thiophen (S. 35) neben dem bei 52° schmelzenden 2.5-Dinitro-thiophen (S. 35) (V. M., Stadler, *B.* **17**, 2648; Stadler, *B.* **18**, 531; vgl. Babasinian, *Am. Soc.* **50** [1928], 2753). Auch durch Einw. von Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) (Pictet, Khotinsky, *C. r.* **144**, 211; *B.* **40**, 1165) oder von Benzoylnitrat (Bd. IX, S. 181) (Francis, *B.* **39**, 3801) auf Thiophen erhält man 2-Nitro-thiophen. Leitet man Dämpfe von Thiophen und Phosphortrichlorid durch ein glühendes, mit Bimstein gefülltes Rohr, so wird α-Thienyl-dichlorphosphin $SC_4H_3 \cdot PCl_2$ (Syst. No. 2665) gebildet (Sachs, *B.* **25**, 1514). Läßt man Thiophen mit Mercurichlorid und Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung stehen, so bilden sich 2-Chlormercurithiophen $SC_4H_3(HgCl)$ (Syst. No. 2665) und 2.5-Bis-chlormercuri-thiophen $SC_4H_2(HgCl)_2$ (Volhard, *A.* **267**, 176; Steinkopf, Bauermeister, *A.* **403** [1914], 51). Zur Reaktion zwischen Thiophen und Mercurisulfat vgl.: Denigès, *Bl.* [3] **13**, 537; **15**, 1064; Dimroth, *B.* **32**, 760; Paolini, Silbermann, *G.* **45** II [1915], 385. Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Thiophen mit 4 Mol.-Gew. Mercuriacetat in Wasser entsteht ein Gemisch von 2.5-Bis-acetoxymercuri-thiophen $SC_4H_2(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ und Tetrakis-acetoxymercuri-thiophen $SC_4(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ (Syst. No. 2665) (Paolini, *G.* **37** I, 59; Pa., Silbermann, *G.* **45** II [1915], 388). Durch Behandeln von 1 Mol.-Gew. Thiophen mit einer Lösung von 4 Mol.-Gew. Quecksilberoxyd in Eisessig läßt sich reines Tetrakis-acetoxymercuri-thiophen erhalten (Pa., Si.).

Thiophen verbindet sich nicht mit Methyljodid (V. M., *B.* **16**, 1472). Gibt mit Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) in Gegenwart von Aluminiumchlorid Phenyl-di-α-thienyl-methan (Syst. No. 2677) (Nahke, *B.* **30**, 2043). Bei der Einw. von Benzylalkohol (Bd. VI, S. 428) auf Thiophen in Eisessiglösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht 2-Benzyl-thiophen (S. 67) (Peter, *B.* **17**, 1346; vgl. Steinkopf, Schubart, *A.* **424** [1921], 22). Beim Kochen von Thiophen mit Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) und Phosphorpentoxyd entsteht Triphenyl-α-thienyl-methan (S. 92) (Weisse, *B.* **28**, 1537; **29**, 1402). Bei der Kondensation von Methylal (Bd. I, S. 574) mit Thiophen in Eisessiglösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man Di-α-thienyl-methan (Syst. No. 2673) (Peter, *B.* **17**, 1345). In ähnlicher Weise liefert Thiophen mit Acetal (Bd. I, S. 603) oder Paraldehyd (Syst. No. 2952) in Gegenwart von Phosphorpentoxyd α.α-Di-α-thienyl-äthan (Syst. No. 2673) (Nahke, *B.* **30**, 2038, 2041), mit Chloral (Bd. I, S. 616) in Eisessiglösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure β.β.β-Trichlor-α.α-di-α-thienyl-äthan (Syst. No. 2673) (Peter, *B.* **17**, 1341), mit Benzaldehyd in Petroläther bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd Phenyl-di-α-thienyl-methan (Syst. No. 2677) (Töhl, Na., *B.* **29**, 2205). Beim Erwärmen eines mit Äther verdünnten Gemisches von 1 Mol.-Gew. α-Thienylformaldehyd (Syst. No. 2461) und 2 Mol.-Gew. Thiophen mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad entsteht Tri-α-thienyl-methan (Syst. No. 2952) (Na., *B.* **30**, 2038). Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Diacetyl (Bd. I, S. 769) und 2 Mol.-Gew. Thiophen in Chloroform mit Phosphorpentoxyd erhält man γ-Oxo-β.β-di-α-thienyl-butan $(SC_4H_3)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2743) (Na., *B.* **30**, 2040). Mit Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) liefert Thiophen in Eisessiglösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure eine tiefgrün gefärbte Verbindung $(C_{18}H_{10}OS)_x$ (S. 32) (Oster, *B.* **37**, 3352; V. Meyer, Die Thiophengruppe, S. 24; vgl. V. M., *B.* **16**, 2972; Odernheimer, *B.* **17**, 1340). Beim Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von Acetylchlorid und Thiophen in Petroläther bildet sich Methyl-α-thienyl-keton (Syst. No. 2461) (Peter, *B.* **17**, 2643; Biedermann, *B.* **19**, 636). Aus Thiophen und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid läßt sich Phenyl-α-thienyl-keton (Syst. No. 2465) erhalten (Comey, *B.* **17**, 790; Marcusson, *B.* **26**, 2458). Durch Einleiten von Phosgen in Thiophen und Eintragen von Aluminiumchlorid in die mit Ligroin verd. Lösung wird Di-α-thienyl-keton (Syst. No. 2743) erhalten (Gattermann, *B.* **18**, 3013). Bei der Kondensation von Thiophen mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) durch Phosphorpentoxyd entsteht Methyl-α-thienyl-keton (Na., *B.* **30**, 2040). Fügt man zu einem Gemisch von Thiophen und Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) in Eisessig konz. Schwefelsäure und gießt das Produkt nach einigem Stehen in Wasser, so fällt ein roter Farbstoff $(C_{12}H_8O_2S)_x$ aus, der sich in Chloroform mit karmoisinroter, in konz. Schwefelsäure mit tief violettroter, beim Erwärmen in reines Blau umschlagender Farbe löst (Claisen, *B.* **12**, 1505; V. M., Die Thiophengruppe, S. 24; vgl. Cl., Manasse, *B.* **20**, 2197). Thiophen kondensiert sich mit Isatin (Syst. No. 3206) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu dem blauen Farbstoff Indophenin (s. bei Isatin, Syst. No. 3206) (Baeyer, *B.* **12**, 1311; **16**, 1477; Baeyer, Lazarus, *B.* **18**, 2637; Liebermann, Krauss, *B.* **40**, 2499; Schlenk, Blum, *A.* **433** [1923], 95; Heller, *Z. Ang.* **37** [1924], 1017; *Ch. Z.* **54** [1930], 985; **57** [1933], 74; Steinkopf, Roch, *A.* **482** [1930], 251; Steinkopf, Hempel, *A.* **495** [1932], 144). Phthalonimid (Syst. No. 3237) reagiert in Benzol mit Thiophen bei Ggw. von konz. Schwefel-

säure unter Bildung einer blaugefärbten Verbindung (Carbindophenin) $(C_{13}H_7O_2NS)_x$ (s. bei Phthalonimid) (OSTER, *B.* **37**, 3349).

Analytisches. Farbreaktionen. Beim Schütteln von 1 ccm thiophenhaltigem Benzol mit 2—3 Tropfen nitrithaltiger Schwefelsäure (dargestellt durch Auflösen von 8 Tln. Kaliumnitrit in 100 Tln. konz. Schwefelsäure, Zusatz von 6—7 Tln. Wasser und Filtrieren der Lösung nach einiger Zeit) färbt sich die Schwefelsäure grün und dann kornblumenblau (vgl. S. 31) (LIEBERMANN, *B.* **16**, 1473; **20**, 3231). Mittels dieser Reaktion ist Thiophen bis herab zu einem Gehalt von 0,1% im Benzol nachweisbar (LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 2461; vgl. SCHWALBE, *B.* **37**, 324). Farbreaktion des Thiophens mit Amylnitrit und Schwefelsäure: CLAISEN, MANASSE, *B.* **20**, 2197 Anm. 2; vgl. LIE., *B.* **20**, 3231. Thiophen liefert beim Schütteln mit Isatin und konz. Schwefelsäure einen blauen Farbstoff (Indophenin) (BAEYER, *B.* **12**, 1311; **16**, 1477; BAEYER, LAZARUS, *B.* **18**, 2637). Zum Nachweis von Thiophen durch die Indophenin-Reaktion vgl.: V. MEYER, *B.* **15**, 2893; **16**, 1465; BAUER, *B.* **37**, 1244, 3128; STORCH, *B.* **37**, 1961; LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 2463. Wie mit Isatin bildet Thiophen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure auch mit anderen Verbindungen, die die Gruppe — CO·CO — enthalten, tief gefärbte Substanzen; so mit Benzil (V. M., *B.* **16**, 2973), Phenanthrenchinon (OSTER, *B.* **37**, 3352; vgl. V. M., *B.* **16**, 2972; ODERNHEIMER, *B.* **17**, 1340), Phenylglyoxylsäure (CLAISEN, *B.* **12**, 1505; V. M., Die Thiophengruppe, S. 24; vgl. CL., MANASSE, *B.* **20**, 2197), Thionaphthenchinon (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KÖNIGER, *B.* **41**, 229, 235) und mit Alloxan (V. M., *B.* **16**, 2973). Thiophen gibt in Petrolätherlösung mit Thallin (Syst. No. 3112) und Salpetersäure (D: 1,4) geschüttelt intensive Violettfärbung, die durch Rot in Gelb übergeht und bei Wasserzusatz sofort verschwindet (KREIS, *Ch. Z.* **26**, 523).

Quantitative Bestimmung von Thiophen. Über die Bestimmung von Thiophen in Benzol durch Mercurisalze vgl.: DENIGÈS, *C. r.* **120**, 628, 781; *Bl.* [3] **13**, 537; **15**, 1064; BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 612; DIMROTH, *B.* **32**, 758; *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2035; SCHWALBE, *B.* **38**, 2208; *C.* **1905** I, 1114; PAOLINI, *G.* **37** I, 58; PAO., SILBERMANN, *G.* **45** II [1915], 388. Chronometrische Bestimmung des Thiophens in Benzol mit Mercurisulfat in saurer Lösung: DENIGÈS, *A. ch.* [8] **12**, 398. Colorimetrische Bestimmung in Benzol mit Isatin-Schwefelsäure: SCHWALBE, *Ch. Z.* **29**, 895.

Additionelle Verbindungen des Thiophens.

Verbindung $C_4H_4S + 3NH_3 + 3Ni(CN)_2$. *B.* Aus Thiophen und ammoniakalischer Nickelcyanürlösung (HOFMANN, ARNOLDI, *B.* **39**, 342). Violettweißer, krystalliner Niederschlag. — Verbindung mit Triphenylmethan (Bd. V, S. 698) $C_4H_4S + C_{19}H_{16}$. Flächenreiche Krystalle. Wird beim Liegen an der Luft sehr bald undurchsichtig, indem Thiophen abgespalten wird (LIEBERMANN, *B.* **26**, 853). Krystallographisches: HARTLEY, THOMAS, *Soc.* **89**, 1022. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). — Verbindung mit Bis-[x-brom-naphthyl-(2)]-äther (Bd. VI, S. 651) $C_4H_4S + C_{20}H_{12}OBr_2$. Flächenreiche Krystalle. Spaltet beim Liegen an der Luft sehr leicht Thiophen ab (LIE., *B.* **26**, 853). — Verbindung mit o-Toluidin-hydrobromid (Bd. XII, S. 782) $2C_4H_4S + 7C_7H_9N + 7HBr$ (PROKOFJEW, Ж. **29**, 90).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Thiophen.

Verbindung $C_8H_5O_2NS_2$(?). *B.* Man schüttelt 6 g „Nitroseschwefelsäure" (bereitet aus 100 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure, 8 Tln. Kaliumnitrit, 6—7 Tln. Wasser) mit 14 g thiophenhaltigem Benzol (mit 3% Thiophen), 15—20 Minuten lang und fällt dann mit 80 g einer 2%igen Harnstofflösung; der Niederschlag wird in kalter Kalilauge gelöst und daraus durch Säuren gefällt (LIEBERMANN, *B.* **20**, 3233). — Dunkelbraune Flocken. Löst sich mit roter Farbe in Alkohol und mit blauer in konz. Schwefelsäure, Ammoniak und Barytwasser.

Verbindung $(C_{18}H_{10}OS)_x$. *B.* Durch Zutropfen von 200 ccm konz. Schwefelsäure zur gekühlten Lösung von 3 g Phenanthrenchinon und 1,2 g Thiophen in 400 ccm Eisessig (OSTER, *B.* **37**, 3352; V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 24; vgl. V. M., *B.* **16**, 2972). — Tiefgrüne Flocken. Fast unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin; leicht löslich in Chloroform mit smaragdgrüner Farbe (V. M.); schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe (Os.). Gibt bei der Destillation über Zinkstaub Phenanthren (ODERNHEIMER, *B.* **17**, 1341).

Substitutionsprodukte des Thiophens.

2-Chlor-thiophen $C_4H_3ClS = \begin{array}{c}HC\!-\!\!-\!CH\\ \| \quad\;\; \| \\ HC\cdot S\cdot CCl\end{array}$. *B.* Man leitet Chlor in abgekühltes Thiophen, behandelt das Produkt mit alkoh. Kali und fraktioniert; neben 2-Chlor-thiophen erhält man 2.5-Dichlor-thiophen (S. 33) (WEITZ, *B.* **17**, 794). Beim Versetzen eines Gemisches von 50 g

Thiophen, 85 g Sulfurylchlorid und 100 g absol. Äther mit Aluminiumchlorid (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2947). — Öl von chlorbenzolähnlichem Geruch (W.). Kp: 130° (W.). Gibt beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure hauptsächlich (nicht rein erhaltenes) Chlor-dithienyl (Syst. No. 2673), neben einer Chlorthiophensulfonsäure (Syst. No. 2629) (T., E.). Liefert mit Propylbromid und Natrium 2-Propyl-thiophen (S. 42) (T., E.). Gibt die Indopheninreaktion (vgl. S. 32) (W.).

2.5-Dichlor-thiophen $C_4H_2Cl_2S = \begin{array}{c} HC\text{—}CH \\ ClC\cdot S\cdot CCl \end{array}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — — Öl. Kp: 170° (WEITZ, *B.* **17**, 795).

2.3.5-Trichlor-thiophen $C_4HCl_3S = \begin{array}{c} HC\text{—}CCl \\ ClC\cdot S\cdot CCl \end{array}$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Tetrachlorthiophen (s. u.) durch anhaltendes Einleiten von Chlor in die bei der Darstellung des 2.5-Dibrom-thiophens (s. u.) erhaltenen Nebenfraktionen (ROSENBERG, *B.* **19**, 650). — Öl von chlorbenzolähnlichem Geruch. Kp: 206—207°. Gibt beim Erwärmen mit geschmolzener Pyroschwefelsäure das Anhydrid der 2.4.5-Trichlor-thiophen-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2629). Liefert in konz. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure 2.4.5-Trichlor-3-nitro-thiophen (S. 35). Zeigt die Indopheninreaktion (vgl. S. 32) beim Erwärmen.

Tetrachlorthiophen $C_4Cl_4S = \begin{array}{c} ClC\text{—}CCl \\ ClC\cdot S\cdot CCl \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in 2.5-Dibrom-thiophen (s. u.) unter Eiskühlung oder in die bei der Darstellung des 2.5-Dibrom-thiophens erhaltenen Nebenfraktionen; das Produkt wird mit alkoh. Kali gekocht, dann mit Wasser gewaschen und mit Äther ausgeschüttelt; man verdunstet die äther. Lösung und fraktioniert den Rückstand (WEITZ, *B.* **17**, 795; ROSENBERG, *B.* **19**, 650). — Weiße Spieße (aus verd. Alkohol). F: 36° (W.). Kp: 240—245° (R.).

2-Brom-thiophen $C_4H_3BrS = \begin{array}{c} HC\text{—}CH \\ HC\cdot S\cdot CBr \end{array}$. *B.* Man läßt zu Thiophen unter Kühlung Brom tropfen, wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit Natronlauge und kocht hierauf mit alkoh. Kali; das durch Wasser gefällte Öl enthält neben 2.5-Dibrom-thiophen (s. u.) geringe Mengen 2-Brom-thiophen, das aus dem Vorlauf durch mehrfaches Rektifizieren rein erhalten wird (V. MEYER, *B.* **16**, 1469, 1472). Durch allmähliches Eintragen von 60 g Brom, gelöst in 300 ccm Eisessig, in eine abgekühlte Lösung von 30 g Thiophen in 150 ccm Eisessig (TÖHL, SCHULTZ, *B.* **27**, 2835). — Wie Brombenzol riechende Flüssigkeit. Kp: 149—151°; D_{23}^{23}: 1,652 (V. M.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (SCHLEICHER, *B.* **18**, 3016). Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilösung nicht verändert (V. M.). Liefert mit konz. Schwefelsäure 2.5-Dibrom-thiophen, ein nicht rein erhaltenes Bromderivat des α.α-Dithienyls und zwei Bromthiophensulfonsäuren (Syst. No. 2629); bei Verwendung von schwach rauchender Schwefelsäure entsteht neben einer Bromthiophensulfonsäure ein Gemisch von Monobrom- und Dibrom-dithienyl (T., SCH., *B.* **27**, 2835). Liefert mit Äthylbromid und Natrium in absolut-ätherischer Lösung 2-Äthyl-thiophen (S. 39) (SCHL., *B.* **18**, 3016; vgl. V. MEYER, *A.* **236**, 200). 2-Brom-thiophen gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (V. M., *B.* **16**, 1472).

2.5-Dibrom-thiophen $C_4H_2Br_2S = \begin{array}{c} HC\text{—}CH \\ BrC\cdot S\cdot CBr \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Thiophen und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali, neben 2-Brom-thiophen (V. MEYER, *B.* **16**, 1469; V. M., Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 5, 120). Kann auch aus thiophenhaltigem Handelsbenzol durch Behandlung mit wenig Brom erhalten werden (V. M., STADLER, *B.* **18**, 1489; V. M., Die Thiophengruppe, S. 77). Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2-Brom-thiophen (TÖHL, SCHULTZ, *B.* **27**, 2836). — Wie Brombenzol riechendes Öl. Kp: 210,5—211° (korr.); D_{23}^{23}: 2,147 (V. M.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (T., SCH.). — Wird durch Natriumamalgam oder durch Kochen mit alkoh. Kalilösung nicht verändert (V. M.). Liefert beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure 2.3.5-Tribrom-thiophen (S. 34), ein bromhaltiges Derivat des α.α-Dithienyls, eine Monobrom- und zwei Dibromthiophensulfonsäuren; schwach rauchende Schwefelsäure wirkt erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad ein unter Bildung von Tetrabromthiophen (S. 34) und einem Gemisch von Mono-, Di- und Tribromthiophensulfonsäuren (T., SCH., *B.* **27**, 2837). Beim Vermischen von 2.5-Dibrom-thiophen mit dem gleichen Volum geschmolzener Pyroschwefelsäure entsteht 2.5-Dibrom-thiophen-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2629) (LANGER, *B.* **17**, 1566); bei Verwendung von 5 Vol. Pyroschwefelsäure wird das Anhydrid der 2.5-Dibrom-thiophen-disulfonsäure-(3.4) (Syst. No. 2630) neben 2.5-Dibrom-thiophen-sulfonsäure-(3) gebildet (L., *B.* **17**, 1569; ROSENBERG, *B.* **18**, 3030). 2.5-Dibrom-thiophen gibt mit Salpeterschwefelsäure 2.5-Dibrom-3.4-dinitro-thiophen (S. 36) (KREIS, *B.* **17**, 2074). Erhitzt man

2.5-Dibrom-thiophen 10 Stdn. mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester und $1^1/_2$%igem Natriumamalgam, so erhält man Thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2574) und Thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 2595) (BONZ, *B.* **18**, 2306). 2.5-Dibrom-thiophen gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure sehr langsam eine tiefblaue Färbung (V. M., *B.* **16**, 1470).

2.3.5-Tribrom-thiophen C_4HBr_3S = $\begin{matrix} HC\text{—}CBr \\ \| \quad \| \\ BrC\cdot S\cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Man läßt zu 5 g 2.5-Dibrom-thiophen (S. 33) unter Kühlung 3,3 g Brom tropfen, kocht nach einigem Stehen mit alkoh. Kali und destilliert mit Wasserdampf (ROSENBERG, *B.* **18**, 1773). Entsteht neben anderen Produkten beim Schütteln von 2.5-Dibrom-thiophen mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure (TÖHL, SCHULTZ, *B.* **27**, 2837). — Krystalle (aus Alkohol). F: 29° (R.; T., SCH.). Kp: 259—260° (korr.) (R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und heißem Alkohol (R.). — Liefert beim längeren Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170° neben anderen Produkten Tetrabromthiophen (s. u.); dieses entsteht neben geringen Mengen Dibrom- und Tribromthiophensulfonsäure bei 7-stdg. Erhitzen von 2.3.5-Tribrom-thiophen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (T., SCH.). Läßt man zu 6 g 2.3.5-Tribrom-thiophen 5 ccm geschmolzener Pyroschwefelsäure fließen, so bildet sich das Anhydrid der 2.4.5-Tribrom-thiophen-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2629) neben dieser selbst; bei Verwendung von geschmolzenem Tribromthiophen ist die Reaktion heftiger, und es entsteht neben verharzten Produkten 2.5-Dibrom-thiophen-disulfonsäure-(3.4) (Syst. No. 2630) (R., *B.* **18**, 1774). Beim Eintropfen von rauchender Salpetersäure in ein Gemisch aus 2.3.5-Tribrom-thiophen und konz. Schwefelsäure wird 2.4.5-Tribrom-3-nitro-thiophen (S. 35) erhalten; bei Verwendung von geschmolzenem Tribromthiophen entsteht 2.5-Dibrom-3.4-dinitro-thiophen (S. 36) (R., *B.* **18**, 3028). Gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure in der Hitze die Indopheninreaktion (vgl. S. 32) (R.).

Tetrabromthiophen C_4Br_4S = $\begin{matrix} BrC\text{—}CBr \\ \| \quad \| \\ BrC\cdot S\cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Durch 24-stdg. Einwirkung von Brom auf Thiophen (VOLHARD, ERDMANN, *B.* **18**, 454). Man läßt die bei der Bereitung von 2.5-Dibrom-thiophen erhaltenen, oberhalb 220° siedenden Fraktionen mit überschüssigem Brom 24 Stdn. lang in der Kälte stehen (V. MEYER, KREIS, *B.* **16**, 2172). Entsteht neben einem Gemisch von Mono-, Di- und Tribromthiophensulfonsäuren beim Erwärmen von 2.5-Dibrom-thiophen mit rauchender Schwefelsäure (TÖHL, SCHULTZ, *B.* **27**, 2838). Aus 2.3.5-Tribrom-thiophen durch längeres Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170°, neben anderen Produkten, oder neben geringen Mengen Tribrom- und Dibromthiophensulfonsäure durch 7-stdg. Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (T., SCH.). Aus beiden Formen des 2.5-Dinitro-thiophens durch Erhitzen mit Brom und etwas Jod im Druckrohr auf 180—200° (STADLER, *B.* **18**, 532). Aus dem 3.5- oder 4.5-Dibrom-2-propyl-thiophen (S. 42) durch Behandeln mit Brom (RUFFI, *B.* **20**, 1741). Durch mehrstündiges Erhitzen des 3.5- oder 4.5-Dibrom-2-benzoyl-thiophens (Syst. No. 2465) mit überschüssigem Brom im Druckrohr auf 100° (MARCUSSON, *B.* **26**, 2459). Man schüttelt 2-Äthyl-5-benzoyl-thiophen (Syst. No. 2465) erst mit Bromwasser und läßt dann unter Eiskühlung Brom hinzufließen (MA., *B.* **26**, 2461). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (T., SCH.; VO., E.), 115—116° (MA.). Siedet fast unzersetzt bei 326° (korr.) (V. M., KR.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure Dibrommaleinsäure (Bd. II, S. 756) (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* **24**, 76). Wird beim Kochen in essigsaurer Lösung mit Chromsäureanhydrid in eine rotgelbe, krystallinische Verbindung übergeführt, die bei 310° noch nicht schmilzt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist (CIAMICIAN, ANGELI, *B.* **24**, 1347).

2-Jod-thiophen C_4H_3IS = $\begin{matrix} HC\text{—}CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot S\cdot CI \end{matrix}$. *B.* Man trägt, ohne abzukühlen, gelbes Quecksilberoxyd in ein Gemisch von 50 g Rohthiophen (50—60%ig) und 75 g Jod ein, bis alles Jod gelöst ist; man filtriert das Quecksilberjodid ab und wäscht es mit Äther; Filtrat und die äther. Flüssigkeiten werden zusammen verdunstet und der Rückstand fraktioniert (V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 1559). Zweckmäßiger gibt man zu einem Gemisch von 40 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g Thiophen allmählich Jod und rektifiziert das in Äther aufgenommene Produkt im Vakuum (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 5; vgl. Organic Syntheses, Vol. XII [New York 1932], S. 44). — Wasserhelles Öl. Kp: 182° (V. M., KR.); Kp_{15}: 73° (CU., THY.). Ist im Dunkeln beständig (CU., THY.). Ist in seinen Eigenschaften (Geruch, Viscosität usw.) dem Jodbenzol sehr ähnlich (V. M., KR.). — Bei 2-stdg. Erhitzen von 2-Jod-thiophen mit Silberpulver auf 190—210° entsteht α.α-Dithienyl (Syst. No. 2673) (EBERHARD, *B.* **27**, 2919). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 2-Jod-thiophen in Chloroform entsteht unter Abscheidung von Jod Tetrachlorthiophentetrachlorid (S. 11) (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **33**, 150). Durch Hinzutropfen von rauchender Schwefelsäure zu mit Ligroin verdünntem

2-Jod-thiophen entsteht eine Jodthiophendisulfonsäure (Syst. No. 2630) (LANGER, *B.* **18**, 559). 2-Jod-thiophen liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure 5-Jod-2-nitro-thiophen (s. u.) (KREIS, *B.* **17**, 2073). Gibt mit Magnesium und wasserfreiem Äther α-Thienylmagnesiumjodid (Syst. No. 2665) (THOMAS, *C. r.* **146**, 643; *Bl.* [4] **5**, 731). Liefert in absolut-ätherischer Lösung mit Äthylbromid und Natrium 2-Äthyl-thiophen (S. 39) (V. M., KR.). Beim Erwärmen von 2-Jod-thiophen mit Benzaldehyd in Chloroformlösung unter Zusatz von Phosphorpentoxyd erhält man Phenyl-bis-[5-jod-thienyl-(2)]-methan (Syst. No. 2677) (NAHKE, *B.* **30**, 2037). Beim Eintragen von Natriumamalgam in ein Gemisch von 2-Jod-thiophen und Chlorameisensäureäthylester entsteht Thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2574) (NAHNSEN, *B.* **17**, 2192; vgl. CU., THY.). Beim Erhitzen von 2-Jod-thiophen mit Piperidin auf 200° entsteht eine Base $C_{14}H_{22}N_2$(?), die bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol α.δ-Dipiperidino-butan (Syst. No. 3038) liefert (TÖHL, *B.* **28**, 2218).

2.5-Dijod-thiophen $C_4H_2I_2S = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ IC\cdot S\cdot CI \end{matrix}$. *B.* Aus Rohthiophen und den entsprechenden Mengen Jod und Quecksilberoxyd (V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 1558 Anm. 2). Aus 2.5-Bis-chlormercuri-thiophen (Syst. No. 2665) beim Erwärmen mit der berechneten Menge Jod unter Zusatz von Wasser (VOLHARD, *A.* **267**, 180). — Blättchen (aus Alkohol). F: 40° (Vo.), 40,5° (V. M., K.). Durch Erwärmen von 2.5-Dijod-thiophen mit Chlorameisensäureäthylester und 1%igem Natriumamalgam und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali erhält man Thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) (NAHNSEN, *B.* **18**, 2304).

2-Nitro-thiophen [1]) $C_4H_3O_2NS = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot S\cdot C\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben dem bei 52° schmelzenden 2.5-Dinitro-thiophen (s. u.) beim Durchleiten eines mit Thiophendampf beladenen Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure; man trennt das 2-Nitro-thiophen von 2.5-Dinitro-thiophen durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem nur ersteres leicht flüchtig ist, oder durch fraktionierte Destillation (V. MEYER, STADLER, *B.* **17**, 2648). Durch Einw. von Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) auf Thiophen unter Kühlung (PICTET, KHOTINSKY, *C. r.* **144**, 211; *B.* **40**, 1165). Durch Einw. von Benzoylnitrat (Bd. IX, S. 181) auf Thiophen in Tetrachlorkohlenstoff (FRANCIS, *B.* **39**, 3801). — Krystalle. Monoklin (VATER, *B.* **18**, 533; *Z. Kr.* **10**, 396). F: 44° (V. M., STA., *B.* **17**, 2649; P., KH.). Kp: 224—225° (korr.) (V. M., STA., *B.* **17**, 2649). Gleicht in Aussehen und Geruch ganz dem 4-Nitro-toluol (V. M., STA., *B.* **17**, 2649). Färbt sich am Lichte allmählich rot (V. M., STA., *B.* **17**, 2649). Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in heißen mit tief braunroter Farbe (V. M., STA., *B.* **17**, 2649, 2779). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure 2-Amino-thiophen (Thiophenin, Syst. No. 2460) (STA., *B.* **18**, 1490, 2316). 2-Nitro-thiophen löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure, unter Bildung einer Nitrothiophensulfonsäure (Syst. No. 2629) (V. M., STA., *B.* **17**, 2779; STA., *B.* **18**, 534). 2-Nitro-thiophen gibt mit rauchender Salpetersäure das bei 52° schmelzende 2.5-Dinitro-thiophen (V. M., STA., *B.* **17**, 2649). Zeigt nicht die Indopheninreaktion (vgl. S. 32) (V. M., STA., *B.* **17**, 2649).

2.4.5-Trichlor-3-nitro-thiophen $C_4O_2NCl_3S = \begin{matrix} ClC—C\cdot NO_2 \\ \| \quad \| \\ ClC\cdot S\cdot CCl \end{matrix}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 5—6 ccm rauchender Salpetersäure in eine Suspension von 0,5 ccm 2.3.5-Trichlor-thiophen (S. 33) in 3 ccm konz. Schwefelsäure (ROSENBERG, *B.* **19**, 652). — Rötlichgelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

2.4.5-Tribrom-3-nitro-thiophen $C_4O_2NBr_3S = \begin{matrix} BrC—C\cdot NO_2 \\ \| \quad \| \\ BrC\cdot S\cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 g festem 2.3.5-Tribrom-thiophen und 2—3 ccm konz. Schwefelsäure (ROSENBERG, *B.* **18**, 3028). — Rötlichgelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

5-Jod-2-nitro-thiophen $C_4H_2O_2NIS = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ IC\cdot S\cdot C\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Zutröpfeln von Salpetersäure zu 2-Jod-thiophen (S. 34) (KREIS, *B.* **17**, 2073). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 74°.

2.5-Dinitro-thiophen $C_4H_2O_4N_2S = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ O_2N\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NO_2 \end{matrix}$. Existiert in zwei Formen.

a) Bei 52° schmelzende Form. *B.* Entsteht neben 2-Nitro-thiophen (s. o.) beim Durchleiten eines mit Thiophendampf beladenen Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure (V. MEYER, STADLER, *B.* **17**, 2648; ST., *B.* **18**, 531; vgl. BABASINIAN, *Am. Soc.* **50** [1928],

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STEINKOPF, *A.* **403**, 17.

2753). Aus 2-Nitro-thiophen mit rauchender Salpetersäure (V. M., ST., *B.* **17**, 2649). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (VATER, *B.* **18**, 533; *Z. Kr.* **10**, 396; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 512). F: 52°; Kp: 290° (V. M., ST., *B.* **17**, 2649). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (V. M., ST., *B.* **17**, 2649). Ziemlich löslich in heißem Wasser (V. M., ST., *B.* **17**, 2649). — Geht bei oftmaliger Destillation mit Wasserdampf in die bei 78° schmelzende Form über (ST., *B.* **18**, 530). Wird durch Zinn und Salzsäure stürmisch reduziert (V. M., ST., *B.* **17**, 2649). Geht beim Erhitzen mit Brom bei Gegenwart einer geringen Menge Jod im geschlossenen Rohr auf 180—200° in Tetrabromthiophen (S. 34) über (ST., *B.* **18**, 532). Die alkoh. Lösung wird durch einen Tropfen Kalilösung dunkelrot gefällt; überschüssiges Kali hebt die Färbung auf (V. M., ST., *B.* **17**, 2780). Empfindlichkeit der Reaktion mit alkoh. Kali: ST., *B.* **18**, 533.

b) Bei 78° schmelzende Form. *B.* Aus der bei 52° schmelzenden Form durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf (ST., *B.* **18**, 530; vgl. V. M., ST., *B.* **17**, 4649). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin prismatisch (VATER, *B.* **18**, 533; *Z. Kr.* **10**, 397; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 513). F: 78° (ST., *B.* **18**, 530). Mit Wasserdampf etwas leichter flüchtig als die bei 52° schmelzende Form (V. M., ST., *B.* **17**, 2650). Zeigt die gleichen Reaktionen wie diese (ST., *B.* **18**, 531).

Verbindung von 2.5-Dinitro-thiophen mit Naphthalin $C_4H_2O_4N_2S + C_{10}H_8$. *B.* Durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 2.5-Dinitro-thiophen und 1 Mol.-Gew. Naphthalin in Benzol (ROSENBERG, *B.* **18**, 1778). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 50°. Wird durch kochendes Wasser oder kalte Kalilauge zerlegt.

Verbindung von 2.5-Dinitro-thiophen mit Anthracen $C_4H_2O_4N_2S + C_{14}H_{10}$. *B.* Durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung äquimolekularer Mengen 2.5-Dinitro-thiophen und Anthracen in Benzol (R., *B.* **18**, 1778). — Blättchen. F: 162°.

2.5-Dibrom-3.4-dinitro-thiophen $C_4O_4N_2Br_2S = \begin{matrix} O_2N\cdot C\text{——}C\cdot NO_2 \\ BrC\cdot S\cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 Vol. 2.5-Dibrom-thiophen (S. 33) und 5 Vol. konz. Schwefelsäure (KREIS, *B.* **17**, 2074). Entsteht auch beim Eintropfen von rauchender Salpetersäure in ein Gemisch aus geschmolzenem 2.3.5-Tribrom-thiophen (S. 34) und konz. Schwefelsäure (ROSENBERG, *B.* **18**, 3029). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 134° (KR.), 139—140° (STEINKOPF, BAUERMEISTER, *A.* **403** [1914], 63). Schwer löslich in kaltem Alkohol (KR.).

Selenanalogon des Furans.

Selenophen $C_4H_4Se = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot Se\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 52,91 g bernsteinsaurem Natrium (Bd. II, S. 606) mit 100 g Phosphortriselenid (FOA, *G.* **39** II, 531). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{150}: 147—149°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Gibt mit einer Lösung von Isatin in konz. Schwefelsäure eine Dunkelcarminrotfärbung. Fügt man zu einer Lösung von 0,025 g Phenanthrenchinon in 5 ccm Eisessig 4 ccm konz. Schwefelsäure unter Kühlung und dann etwas Selenophen, so tritt eine Blaugrünfärbung und beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser eine Trübung unter Violettfärbung ein; schüttelt man nun mit Äther aus, so färbt sich dieser rotviolett.

2. Stammkerne C_5H_6O.

1. ***1.2-Pyran, α-Pyran*** C_5H_6O. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:

$\begin{matrix} HC\cdot CH:CH \\ \|^5_6 \quad ^4_1 \quad ^3_2| \\ HC\text{—}O\text{—}CH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CH:CH \\ \|^{\beta'}_{\alpha'} \quad \gamma \quad ^{\beta}_{\alpha}| \\ HC\text{—}O\text{—}CH_2 \end{matrix}$.

2. ***1.4-Pyran, γ-Pyran, Pyran*** schlechthin C_5H_6O. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:

$\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH \\ \|^5_6 \quad ^4_1 \quad ^3_2\| \\ HC\text{——}O\text{——}CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH \\ \|^{\beta'}_{\alpha'} \quad \gamma \quad ^{\beta}_{\alpha}\| \\ HC\text{——}O\text{——}CH \end{matrix}$.

Thiopyran, Penthiophen C_5H_6S. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen:

$\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH \\ \|^5_6 \quad ^4_1 \quad ^3_2\| \\ HC\text{——}S\text{——}CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH \\ \|^{\beta'}_{\alpha'} \quad \gamma \quad ^{\beta}_{\alpha}\| \\ HC\text{——}S\text{——}CH \end{matrix}$.

3. ***2-Methyl-furan, α-Methyl-furan, Silvan*** $C_5H_6O = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht bei der Destillation von Holz und findet sich daher in Holzölen (ATTERBERG, *B.* **13**, 881; FRAPS, *Am.* **25**, 41), im finnländischen Kienöl (ASCHAN, *Z. Ang.* **20**, 1813). Aus Furfuryl-

alkohol (S. 112) beim Überleiten zusammen mit Wasserstoff über Nickel bei etwa 190°, neben anderen Produkten (PADOA, PONTI, *R. A. L.* [5] **15** II, 611; *G.* **37** II, 109). — *Darst.* Man behandelt den bis 70° siedenden Vorlauf des Buchenholzteeröls erschöpfend mit einer 40%igen Lösung von Natriumdisulfit, schüttelt den übrig bleibenden Anteil, um Säuren zu entfernen, mit 10%iger Natronlauge, trocknet den Rückstand mit Kaliumcarbonat und trennt durch fraktionierte Destillation den zwischen 60° und 70° siedenden Anteil ab; man kocht diese Fraktion mit einem Überschuß an Natrium auf dem Wasserbad unter Rückfluß, destilliert das unangegriffene Öl von den sich ausscheidenden festen Substanzen auf dem Wasserbad ab und wiederholt die Behandlung mit Natrium und die nachfolgende Destillation mehrfach (HARRIES, *B.* **31**, 37). — Leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von äther. Geruch. Kp: 63—63,5° (AT.); Kp_{758}: 65° (H.). D: 0,887 (AT.), D_{18}^{18}: 0,827 (H.). Färbt sich an der Luft gelblich (AT.; H.); die Farbe verschwindet auf Zusatz geringer Mengen alkoh. Salzsäure (H.). Färbt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan smaragdgrün (H.). — Wird von den meisten Reagenzien verharzt (AT.). Entzündet sich mit Brom (AT.). Wird von Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung zu Essigsäure oxydiert (AT.). Konzentrierte Salzsäure wirkt heftig ein unter Bildung von teerartigen und festen Produkten (AT.; vgl. H.). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Salzsäure auf 120° Lävulinaldehyd (Bd. I, S. 774), beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad Lävulinaldehyd-dimethylacetal (Bd. I, S. 775) (H.). Wird von konz. Natronlauge verharzt (H.). Natrium wirkt auf Silvan nicht ein (AT.).

2-Methyl-thiophen, α-Methyl-thiophen, α-Thiotolen $C_5H_6S = \begin{array}{c} HC\text{—}CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (V. MEYER, *B.* **16**, 2970; V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 788; SCHULZE, *B.* **17**, 2853; GATTERMANN, KAISER, V. MEYER, *B.* **18**, 3009). Aus 2-Jod-thiophen (S. 34), Methylbromid und Natrium in absolut-ätherischer Lösung (V. M., K., *B.* **17**, 1562). Bei der Destillation von 1 Tl. Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) mit 1½ Tln. „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 3 Tln. Schwefel mit 2 Tln. rotem Phosphor; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.), neben Thiotenol (Syst. No. 2460) (KUES, PAAL, *B.* **19**, 556). Aus Thiotenol und „Phosphortrisulfid" (KUES, P.). In geringer Menge durch Behandlung von Thiotenol mit Zink und Salzsäure (KUES, P.). — Flüssig. Kp: 113° (V. M., KR.). Zeigt die LAUBENHEIMERsche Reaktion (mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure, vgl. Bd. VII, S. 800) sowie die Indopheninreaktion (vgl. S. 32) (KUES, P.). Gibt bei der Chlorierung und Bromierung auch unter dem Einfluß der Wärme und des Lichtes 5-Halogen-Derivate (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 728; **1905**, 548; *C.* **1905** I, 1255; II, 1796).

Verbindung $(C_{19}H_{12}OS)_x$. *B.* Man behandelt Teerthiotolen und Phenanthrenchinon, in Eisessig gelöst, mit konz. Schwefelsäure und gießt dann in kaltes Wasser (V. MEYER, *B.* **16**, 1624, 2970; ODERNHEIMER, *B.* **17**, 1338; vgl. LAUBENHEIMER, *B.* **8**, 224). — Dunkelblaues Pulver, das beim Reiben Kupferglanz annimmt; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol mit violettroter Farbe (OD.).

5-Chlor-2-methyl-thiophen $C_5H_5ClS = \begin{array}{c} HC\text{—}CH \\ \parallel \quad \parallel \\ ClC\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-thiophen (s. o.) und Chlor im Sonnenlicht (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 730; **1905**, 550; *C.* **1905** I, 1255; II, 1796). — Wasserhelle, am Licht gelb werdende, dem o-Chlor-toluol ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{738}: 153,7° (korr.). D_4^{17}: 1,2016. n_D^{17}: 1,5367.

2¹-Chlor-2-methyl-thiophen, 2-Chlormethyl-thiophen, α-Thenylchlorid $C_5H_5ClS = \begin{array}{c} HC\text{—}CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2Cl \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in α-Thenylalkohol $SC_4H_3\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 113) (BIEDERMANN, *B.* **19**, 639, 1620 Anm. 1). — Flüssig. Siedet bei 175° unter teilweiser Zersetzung. Der Dampf greift die Augen an. Riecht ähnlich wie Benzylchlorid.

5-Brom-2-methyl-thiophen $C_5H_5BrS = \begin{array}{c} HC\text{—}CH \\ \parallel \quad \parallel \\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Entsteht neben dem 3.5- oder 4.5-Dibrom-2-methyl-thiophen, 3.4.5-Tribrom-2-methyl-thiophen und anderen Produkten beim Behandeln von 2-Methyl-thiophen mit Bromdämpfen, die durch Kohlendioxyd verdünnt sind, im Sonnenlicht (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 728; **1905**, 550; *C.* **1905** I, 1255; II, 1796) oder mit Brom in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht (O.) oder beim Einleiten von Bromdämpfen in siedendes 2-Methyl-thiophen (O.). — Farblose, am Licht gelb werdende, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{740}: 177° (korr.). D_4^{20}: 1,5529. n_D^{20}: 1,5673; ist mit Wasserdämpfen und mit Alkoholdämpfen flüchtig.

3.5-oder 4.5-Dibrom-2-methyl-thiophen $C_5H_4Br_2S$ = HC—CBr / BrC·S·C·CH_3 oder BrC—CH / BrC·S·C·CH_3. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Weiße Nadeln. F: 44—45°; leicht löslich in Alkohol und in Äther (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 730; *C.* **1905** I, 1255).

3.4.5-Tribrom-2-methyl-thiophen $C_5H_3Br_3S$ = BrC—CBr / BrC·S·C·CH_3. *B.* Man schüttelt 2-Methyl-thiophen (S. 37) mit schwachem Bromwasser und behandelt dann mit einem Überschuß von Brom in der Kälte (EGLI, *B.* **18**, 544). Weitere Bildungen s. im Artikel 5-Brom-2-methyl-thiophen. — Nadeln. F: 86° (E.), 85° (O., *C.* **1905** I, 1255). Nicht sublimierbar; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther (E.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert (E.). Salpetersäure (D: 1,52) erzeugt bei —18° α.β-Dibrom-β-acetyl-acrylsäure (Bd. III, S. 734) (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* **24**, 77; *G.* **21** II, 124).

4. ***3-Methyl-furan*** C_5H_6O = HC—C·CH_3 / HC·O·CH (systematische Stammverbindung des 3-Methyl-thiophens).

3-Methyl-thiophen, β-Methyl-thiophen, β-Thiotolen C_5H_6S = HC—C·CH_3 / HC·S·CH. *B.* Entsteht bei der Destillation von Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteer (V. MEYER, *B.* **16**, 2970; V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 788; SCHULZE, *B.* **17**, 2853; GATTERMANN, KAISER, V. MEYER, *B.* **18**, 3010). Bei der Destillation von brenzweinsaurem Natrium (Bd. II, S. 638) mit „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 3 Tln. Schwefel mit 2 Tln. rotem Phosphor; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.) (VOLHARD, ERDMANN, *B.* **18**, 455). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch (Vo., E.). Kp_{738}: 114° (korr.) (OPOLSKI, *C.* **1905** II, 1797). $D_4^{15,8}$: 1,0247 (O.). n_D: 1,5218 (O.). Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Thiophen-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2574) oxydiert (MUHLERT, *B.* **18**, 3003). Einw. von Chlor und von Brom im Licht und in der Wärme: O. Versuche zur Methylierung: DEMUTH, *B.* **19**, 1858.

2 oder 5-(?)-Chlor-3-methyl-thiophen $C_5H_5ClS = CH_3 \cdot C_4H_2ClS$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Chlorieren von 3-Methyl-thiophen (s. o.) bei Siedetemperatur oder im Sonnenlicht; man erwärmt das Reaktionsprodukt zur Entfernung der in der Seitenkette chlorierten Produkte mit alkoh. Ammoniak und säuert die Lösung mit stark verd. Salzsäure an; das hierbei ausgeschiedene Öl, das die kernchlorierten 3-Methyl-thiophene enthält, wird fraktioniert (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 552; *C.* **1905** II, 1797). — Farblose, ähnlich wie Chlorbenzol riechende Flüssigkeit. Kp_{733}: 154° (korr.). $D_4^{19,6}$: 1,2197. n_D: 1,5394.

2 oder 5-(?)-Brom-3-methyl-thiophen $C_5H_5BrS = CH_3 \cdot C_4H_2BrS$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Methyl-thiophen mit Bromdampf im Sonnenlicht, weniger gut in der Siedehitze; man erwärmt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Ammoniak, säuert die erhaltene Lösung mit sehr verd. Salzsäure an und fraktioniert das ausgeschiedene Öl, das das Brommethylthiophen enthält (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 553; *C.* **1905** II, 1797). — Farblose, dem Brombenzol ähnlich riechende Flüssigkeit, die am Lichte gelb wird. Kp_{729}: 175° (korr.). $D_4^{17,5}$: 1,5844; n_D: 1,5731.

2.5-(?)-Dibrom-3-methyl-thiophen $C_5H_4Br_2S$ = HC—C·CH_3 / BrC·S·CBr (?). *B.* Man versetzt 20 g in Wasser verteiltes 3-Methyl-thiophen (s. o.) mit 72 g Brom (GERLACH, *A.* **267**, 161). — Hellgelbes Öl. Kp: 220—230°. Gibt in Petroläther gelöst mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid Brommethylacetylthiophen (Syst. No. 2461).

2.4.5-Tribrom-3-methyl-thiophen $C_5H_3Br_3S$ = BrC—C·CH_3 / BrC·S·CBr. *B.* Durch Bromieren von 3-Methyl-thiophen (VOLHARD, ERDMANN, *B.* **18**, 455). — F: 34° (V., E.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert (V., E.). Beim Eintragen in 10 Tle. auf —18° gekühlte Salpetersäure (D: 1,52) entsteht Bromcitraconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* **24**, 76; *G.* **21** II, 129).

Verbindung von 2.4.5-Tribrom-3-methyl-thiophen mit 3.4.5-Tribrom-2-methyl-thiophen $CH_3 \cdot C_4Br_3S + CH_3 \cdot C_4Br_3S$. *B.* Aus rohem (aus Teerthiotolen gewonnenem) Dibromthiotolen und Brom (V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 787; GATTERMANN, KAISER, V. MEYER, *B.* **18**, 3009). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74° (V. M., KR.; G., KAI., V. M.). Läßt sich nicht durch Krystallisieren in seine Bestandteile zerlegen (G., KAI., V. M.).

eso-Brom-eso-dinitro-3-methyl-thiophen $C_5H_3O_4N_2BrS = CH_3 \cdot C_4Br(NO_2)_2S$. *B.* Aus 2.4.5-Tribrom-3-methyl-thiophen (S. 38) und konz. Salpetersäure (MUHLERT, *B.* **18**, 3004). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 125°.

3. Stammkerne C_6H_8O.

1. ***3-Methyl-pyran*** $C_6H_8O = \begin{matrix} HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ HC—O—CH \end{matrix}$.

3-Methyl-thiopyran, 3-Methyl-penthiophen, β-Methyl-penthiophen $C_6H_8S = \begin{matrix} HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ HC—S—CH \end{matrix}$. *B.* Beim langsamen Destillieren von 5 g des Natriumsalzes der α-Methyl-glutarsäure (Bd. II, S. 655) mit 10 g „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 2 Tln. rotem Phosphor und 3 Tln. Schwefel; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.) bei 180—250°; das Destillat wird mit konz. Kalilauge gekocht, dann mit etwas sehr verd. $KMnO_4$-Lösung geschüttelt und nach dem Trocknen über Natrium fraktioniert (KREKELER, *B.* **19**, 3270). — Flüssig. Riecht wie Xylol (K.). Kp: 134° (K.). D^{19}: 0,9938 (K.). Wird eine Lösung von 3-Methyl-thiopyran in Eisessig mit Isatin und dann unter Abkühlung mit konz. Schwefelsäure versetzt, so entsteht eine intensiv dunkelgrüne Färbung (K.). Gibt in Eisessig mit Phenanthrenchinon und konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung (K.). Wird von einer 0,3%igen alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Essigsäure und Oxalsäure oxydiert (K.).

2. ***2-Äthyl-furan, α-Äthyl-furan*** $C_6H_8O = \begin{matrix} HC—CH \\ HC \cdot O \cdot C \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

2¹.2²-Dibrom-5.2²-dinitro-2-äthyl-furan, α'-Nitro-α-[α.β-dibrom-β-nitro-äthyl]-furan $C_6H_4O_5N_2Br_2 = \begin{matrix} HC—CH \\ O_2N \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 5.2²-Dinitro-2-vinyl-furan (S. 47) und Brom (PRIEBS, *B.* **18**, 1362). — Hellgelbe Prismen. F: 110—111°.

2-Äthyl-thiophen, α-Äthyl-thiophen $C_6H_8S = \begin{matrix} HC—CH \\ HC \cdot S \cdot C \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Zu einer Lösung von 20 g 2-Jod-thiophen (S. 34) in absol. Äther fügt man 10,4 g Äthylbromid und 10 g Natrium, destilliert nach beendeter Wirkung den Äther ab und fraktioniert den Rückstand (V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 1560). Entsteht auch aus 2-Brom-thiophen (S. 33), Äthylbromid und Natrium in absol. Äther (SCHLEICHER, *B.* **18**, 3016). — Flüssig. Kp: 132—134° (korr.); D^{24}: 0,990 (V. M., K.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung Thiophencarbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) und Thienylglyoxylsäure (Syst. No. 2619) (EGLI, *B.* **18**, 547); vollzieht sich die Reaktion in verd. Lösung in der Kälte mit zur vollständigen Oxydation zu Thiophencarbonsäure unzureichenden Mengen Kaliumpermanganat, so werden neben Thiophen-carbonsäure-(2) geringe Mengen 2-Acetyl-thiophen (Syst. No. 2461) erhalten (SCHL., *B.* **19**, 671). Bei der Bromierung unter dem Einfluß des Lichtes oder der Wärme entsteht 5-Brom-2-äthyl-thiophen (s. u.) (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 731; **1905**, 550; *C.* **1905** I, 1255; II, 1796).

5-Chlor-2-äthyl-thiophen $C_6H_7ClS = \begin{matrix} HC—CH \\ ClC \cdot S \cdot C \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Äthyl-thiophen (s. o.) und Chlor im Sonnenlicht oder bei Siedetemperatur (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 550; *C.* **1905** II, 1797). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{737}: 175,5° (korr.). $D_4^{12,3}$: 1,1629. $n_D^{12,3}$: 1,5330. Färbt sich am Licht gelblich.

3.5- oder 4.5-Dichlor-2-äthyl-thiophen $C_6H_6Cl_2S = \begin{matrix} HC—CCl \\ ClC \cdot S \cdot C \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} ClC—CH \\ ClC \cdot S \cdot C \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor im Überschuß in 2-Äthyl-thiophen (s. o.) unter Kühlung (BONZ, *B.* **18**, 551). — Flüssig. Kp: 235—237° (korr.).

5-Brom-2-äthyl-thiophen $C_6H_7BrS = \begin{matrix} HC—CH \\ BrC \cdot S \cdot C \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von 2-Äthyl-thiophen (s. o.) mit Bromwasser neben wenig 3.4.5-Tribrom-2-äthyl-thiophen (S. 40) (DEMUTH, *B.* **19**, 684). Aus 2-Äthyl-thiophen und Brom unter dem Einfluß des

Lichtes (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1904**, 731; *C.* **1905 I**, 1255). — Farblose, unzersetzt destillierende Flüssigkeit. Kp_{737}: 199,2° (korr.); D_4^{20}: 1,4642; n_D^{20}: 1,5576 (O.).

3.5 - oder 4.5 - Dibrom - 2 - äthyl - thiophen $C_6H_6Br_2S$ = HC—CBr / BrC·S·C·C_2H_5 oder BrC—CH / BrC·S·C·C_2H_5. *B.* Beim Eintropfen von 3 g Brom in eine Lösung von 1 g 2-Äthyl-thiophen (S. 39) in dem doppelten Volum Eisessig (BONZ, *B.* **18**, 550). — Flüssig. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

3.4.5-Tribrom-2-äthyl-thiophen $C_6H_5Br_3S$ = BrC—CBr / BrC·S·C·C_2H_5. *B.* Man leitet einen mit Brom gesättigten Luftstrom über 2-Äthyl-thiophen (S. 39) und raucht das erhaltene Öl wiederholt mit Brom auf dem Wasserbade ab (BONZ, *B.* **18**, 549). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

5-Jod-2-äthyl-thiophen C_6H_7IS = HC—CH / IC·S·C·C_2H_5. *B.* Aus 2-Äthyl-thiophen (S. 39) und Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd (BONZ, *B.* **18**, 551). — Hellgelbes Öl. Verflüchtigt sich mit Wasserdampf.

eso-Dinitro-2-äthyl-thiophen $C_6H_6O_4N_2S = C_2H_5 \cdot C_4H(NO_2)_2S$. *B.* Beim Einblasen eines Luftstromes, der mit Dämpfen von 2-Äthyl-thiophen gesättigt ist, in rauchende Salpetersäure (BONZ, *B.* **18**, 552). — Gelbliches Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz einer Spur Alkali intensiv blau.

3. ***3-Äthyl-furan*** C_6H_8O = HC—C·C_2H_5 / HC·O·CH (systematische Stammverbindung des 3-Äthyl-thiophens).

3-Äthyl-thiophen, β-Äthyl-thiophen C_6H_8S = HC—C·C_2H_5 / HC·S·CH. *B.* Bei der Destillation von 100 g äthylbernsteinsaurem Natrium mit 150 g „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 2 Tln. rotem Phosphor und 3 Tln. Schwefel; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.) (DAMSKY, *B.* **19**, 3284; GERLACH, *A.* **267**, 146). — Flüssig. Kp: 135—136°; D^{16}: 1,0012 (G.). Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol (G.). Wird von Kaliumpermanganat zu Thiophen-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2574) oxydiert (D.).

2- oder 5-(?)-Brom-3-äthyl-thiophen $C_6H_7BrS = C_2H_5 \cdot C_4H_2BrS$. *B.* Man versetzt 10 g in Wasser verteiltes 3-Äthyl-thiophen (s. o.) allmählich mit 15 g Brom (GERLACH, *A.* **267**, 148). — Flüssig. Kp: 180—190°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther.

2.5-(?)-Dibrom-3-äthyl-thiophen $C_6H_6Br_2S = C_2H_5 \cdot C_4HBr_2S$. *B.* Aus 10 g 3-Äthyl-thiophen in wäßr. Suspension und 30 g Brom (GERLACH, *A.* **267**, 149). — Hellgelbes Öl. Kp: 215—225°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther.

2.4.5-Tribrom-3-äthyl-thiophen $C_6H_5Br_3S$ = BrC—C·C_2H_5 / BrC·S·CBr. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 2.5-(?)-Dibrom-3-äthyl-thiophen (s. o.) mit dem Dreifachen der theoretisch erforderlichen Menge Brom (GERLACH, *A.* **267**, 149). — Hellgelbes Öl. Kp: 272—280°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

2.4.5.3^x.3^x-Pentabrom-3-äthyl-thiophen, 2.4.5-Tribrom-3-[x.x-dibrom-äthyl]-thiophen $C_6H_3Br_5S = C_2H_3Br_2 \cdot C_4Br_3S$. *B.* Man versetzt 10 g in Wasser suspendiertes 3-Äthyl-thiophen (s. o.) mit 30 g Brom und erwärmt nach Entfernung der wäßr. Schicht mit weiteren 50 g Brom auf dem Wasserbade (GERLACH, *A.* **267**, 150). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und Petroläther.

4. ***2.3-Dimethyl-furan*** C_6H_8O = HC—C·CH_3 / HC·O·C·CH_3 (systematische Stammverbindung des 2.3-Dimethyl-thiophens).

2.3 - Dimethyl - thiophen, α.β - Dimethyl - thiophen, α.β - Thioxen C_6H_8S = HC—C·CH_3 / HC·S·C·CH_3. *B.* Beim Destillieren von 1 Tl. β-Methyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 691) mit $1^1/_2$ Tln. „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 3 Tln. Schwefel und 2 Tln. rotem

Phosphor; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.) (PAAL, PÜSCHEL, *B.* **20**, 2559; GRÜNEWALD, *B.* **20**, 2586). — Flüssig. Kp: 136—137° (korr.) (G.). D^{21}: 0,9938 (G.). — Läßt sich durch wiederholte Behandlung mit alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Thiophen-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 2595) oxydieren (G.).

5. ***2.4-Dimethyl-furan*** $C_6H_8O = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{---} CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2.4-Dimethyl-thiophens).

2.4-Dimethyl-thiophen, α.β'-Dimethyl-thiophen, α.β'-Thioxen $C_6H_8S = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{---} CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Destillieren von α-Methyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 689) mit „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 2 Tln. rotem Phosphor und 3 Tln. Schwefel; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.) (ZELINSKY, *B.* **20**, 2018). — Flüssig. Kp: 137—138° (korr.); D^{20}: 0,9956 (Z.). — Liefert beim Behandeln mit alkal. Kaliumpermanganatlösung die 2 oder 4-Methyl-thiophen-carbonsäure-(4 oder 2) (Syst. No. 2574) und Thiophen-dicarbonsäure-(2.4) (Syst. No. 2595) (Z.).

6. ***2.5-Dimethyl-furan, α.α'-Dimethyl-furan*** $C_6H_8O = \begin{matrix} HC \text{---} CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation von Holz und findet sich daher in Holzölen (FRAPS, *Am.* **25**, 44), (höchst wahrscheinlich) im Vorlaufe des finnländischen Kienöls (ASCHAN, *Z. Ang.* **20**, 1815). Bei der Destillation von Rohrzucker mit gebranntem Kalk, neben anderen Produkten (E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* **22**, 103). Bei der Destillation von Kleie mit gebranntem Kalk, neben anderen Produkten (LAYCOCK, *Chem. N.* **78**, 210, 224). Beim Destillieren von 1 Tl. Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) mit 3 Tln. Zinkchlorid (DIETRICH, PAAL, *B.* **20**, 1085). Bei der trocknen Destillation von 2.5-Dimethyl-furan-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 2595), neben 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2574) und Tetramethyluvinon $O{<}\begin{matrix} C(CH_3):C\cdot CO\cdot C:C(CH_3) \\ | \quad\quad\quad | \\ C(CH_3):C\cdot CO\cdot C:C(CH_3) \end{matrix}{>}O$ (Syst. No. 2765) (D., P.). Bei rascher Destillation von 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3), neben Tetramethyluvinon (D., P.). — Flüssig. Kp: 94° (D., P.); $Kp_{764,3}$: 92,8—93,3° (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 271). $D_4^{17,7}$: 0,90264 (N., C.). Unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalien, mischt sich mit den üblichen Lösungsmitteln (D., P.). $n_D^{17,7}$: 1,44270 (N., C.). — Wird durch Erwärmen mit konz. Mineralsäuren verharzt (D., P.). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170° entsteht Acetonylaceton (D., P.).

2.5-Dimethyl-thiophen, α.α'-Dimethyl-thiophen, α.α'-Thioxen $C_6H_8S = \begin{matrix} HC \text{---} CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* 2.5-Dimethyl-thiophen und Isomere desselben entstehen bei der Destillation der Steinkohle; im Steinkohlenteerthioxen findet sich daher 2.5-Dimethyl-thiophen im Gemisch mit anderen Dimethyl-thiophenen (MESSINGER, *B.* **18**, 563, 1636; KITT, *B.* **28**, 1807; KEISER, *B.* **29**, 2560). Einheitliches 2.5-Dimethyl-thiophen läßt sich erhalten durch Erhitzen von 3 Tln. Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) mit 2 Tln. Phosphorpentasulfid im Druckrohr auf 140—150° (PAAL, *B.* **18**, 2252). Bei Einw. von Natrium auf 5-Brom-2-methyl-thiophen (S. 37) und Methyljodid (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 550; *C.* **1905** II, 1797). Man behandelt 2-Methyl-thiophen mit Jod und Quecksilberoxyd (vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 94) und läßt das dabei erhaltene, nicht näher untersuchte 5-Jod-2-methyl-thiophen mit Methyljodid und Natrium in Äther 4 Wochen stehen (RUFFI, *B.* **20**, 1747). — Flüssig. $Kp_{754,3}$: 135,5—136° (korr.) (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 271); Kp_{740}: 134° (korr.) (O.). D_4^{19}: 0,98587 (N., C., *G.* **24** I, 278). n_D^{19}: 1,51418 (N., C.); n_D^{13}: 1,5157 (O.). — Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu 5-Methyl-thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) (P.), zu Thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2595) und bei einem großen Überschuß von Natronlauge weiter zu Oxalsäure und Essigsäure oxydiert (O.). — Gibt mit Phenanthrenchinon in Eisessig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, mit Isatin und Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die beim Erwärmen in Rotbraun übergeht (P.).

3.4-Dibrom-2.5-dimethyl-thiophen $C_6H_6Br_2S = \begin{matrix} BrC \text{---} CBr \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-thiophen (s. o.) in Schwefelkohlenstoff und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff (PAAL, *B.* **18**, 2253). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 47° und schmilzt bei 50°. Verflüchtigt sich mit Wasserdampf.

3.4.2¹-Tribrom-2.5-dimethyl-thiophen, 3.4-Dibrom-2-methyl-5-brommethyl-thiophen $C_6H_5Br_3S = \begin{matrix} BrC \text{---} CBr \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_2Br \end{matrix}$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-2.5-dimethyl-thiophen

(S. 41) und überschüssigem Brom unter Kühlung (PAAL, *B.* **18**, 2253). — Nadeln (aus Eisessig). F: 142—144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure.

2.5-Dimethyl-selenophen, α.α'-Dimethyl-selenophen, α.α'-Selenoxen C_6H_8Se = $\begin{array}{c}HC—CH\\ \|\quad\|\\ CH_3\cdot C\cdot Se\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Gewichtsteile Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) und Phosphorpentaselenid im Druckrohr auf 180° (PAAL, *B.* **18**, 2255). — Flüssig. Riecht schwach, aber unangenehm (P.). Kp: 153—155° (P.); $Kp_{758,2}$: 156,72° (korr.) (ZOPPELLARI, *G.* **24** II, 399). $D_4^{26,1}$: 1,23186 (Z.). $n_\alpha^{26,1}$: 1,49592, $n_D^{26,1}$: 1,50075, $n_\gamma^{26,1}$: 1,54614 (Z.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hell rotbrauner Farbe; gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure eine dunkel carminrote Färbung, mit Phenanthrenchinon in Eisessig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine dunkel rotbraune Färbung; der aus dieser Lösung durch Wasser gefällte Farbstoff wird von Äther mit kirschroter Farbe gelöst (P.).

7. ***3.4-Dimethyl-furan*** C_6H_8O = $\begin{array}{c}CH_3\cdot C—C\cdot CH_3\\ \|\quad\|\\ HC\cdot O\cdot CH\end{array}$ (systematische Stammverbindung des 3.4-Dimethyl-thiophens).

3.4-Dimethyl-thiophen, β.β'-Dimethyl-thiophen, β.β'-Thioxen C_6H_8S = $\begin{array}{c}CH_3\cdot C—C\cdot CH_3\\ \|\quad\|\\ HC\cdot S\cdot CH\end{array}$. *B.* Man führt Butan-β.β.γ-tricarbonsäure-triäthylester (Bd. II, S. 823) durch Verseifung und Spaltung mit Salzsäure in das Gemisch der beiden stereoisomeren α.α'-Dimethyl-bernsteinsäuren (Bd. II, S. 665) über, stellt aus den Säuren, ohne sie zu trennen, die Natriumsalze dar und destilliert das Gemisch der Natriumsalze mit „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 2 Tln. rotem Phosphor und 3 Tln. Schwefel, vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.) (ZELINSKY, *B.* **21**, 1836). — Flüssig. Kp_{762}: 144—146°; $D_{21,6}^{20}$: 1,0078 (Z.).

4. Stammkerne $C_7H_{10}O$.

1. ***2-Propyl-furan*** $C_7H_{10}O$ = $\begin{array}{c}HC—CH\\ \|\quad\|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$ (systematische Stammverbindung des 2-Propyl-thiophens).

2-Propyl-thiophen, α-Propyl-thiophen $C_7H_{10}S$ = $\begin{array}{c}HC—CH\\ \|\quad\|\\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 25 g 2-Jod-thiophen (S. 34), 20 g Propylbromid und 10 g Natrium in absol. Äther (V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 1561). Analog aus 2-Chlor-thiophen (TÖHL, EBERHARD, *B.* **26**, 2947). — Flüssig. Kp: 157,5—159,5° (korr.) (V. M., K.). D^{16}: 0,974 (V. M., K.). — Wird durch Oxydationsmittel zu Thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) oxydiert (RUFFI, *B.* **20**, 1740; T., E.).

5-Brom-2-propyl-thiophen C_7H_9BrS = $\begin{array}{c}HC—CH\\ \|\quad\|\\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2-Propyl-thiophen (s. o.) und 2 At.-Gew. Brom in Wasser (RUFFI, *B.* **20**, 1741). — Flüssig. Kp: 189°.

3.5- oder 4.5-Dibrom-2-propyl-thiophen $C_7H_8Br_2S$ = $\begin{array}{c}HC—CBr\\ \|\quad\|\\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$ oder $\begin{array}{c}BrC—CH\\ \|\quad\|\\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2-Propyl-thiophen und etwas mehr als 4 At.-Gew. Brom in Wasser (RUFFI, *B.* **20**, 1741). — Hellgelbes Öl. Kp: 248°. Liefert mit Brom Tetrabromthiophen (S. 34).

5-Jod-2-propyl-thiophen C_7H_9IS = $\begin{array}{c}HC—CH\\ \|\quad\|\\ IC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2-Propyl-thiophen mit Jod und Quecksilberoxyd (RUFFI, *B.* **20**, 1743). — Gelbes, bald rot werdendes Öl. Nicht destillierbar. Mit Wasserdampf flüchtig.

eso-Dinitro-2-propyl-thiophen $C_7H_8O_4N_2S$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_4H(NO_2)_2S$. *B.* Man leitet Luft durch 2-Propyl-thiophen und dann durch rauchende Salpetersäure (RUFFI, *B.* **20**, 1742). — Flüssig. Mit Wasserdampf flüchtig. Die alkoh. Lösung wird durch eine Spur Kali blau gefärbt; überschüssiges Kali zerstört die Färbung. Gibt mit Schwefelsäure Rotfärbung.

2. ***2-Isopropyl-furan*** $C_7H_{10}O = \begin{matrix} HC\text{---}CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Isopropyl-thiophens).

2-Isopropyl-thiophen, α-Isopropyl-thiophen $C_7H_{10}S = \begin{matrix} HC\text{---}CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Thiophen, gelöst in der 12-fachen Menge Petroläther, der berechneten Menge Isopropylbromid und Aluminiumchlorid; man gießt den Petroläther von dem dickflüssigen Reaktionsprodukt ab und zersetzt dieses mit Eis (SCHLEICHER, *B.* **19**, 673). — Flüssig. Kp: 153° bis 154° (korr.). D^{16}: 0,9695. Versetzt man eine Eisessiglösung von Phenanthrenchinon mit etwas 2-Isopropyl-thiophen und konz. Schwefelsäure, so entsteht eine intensiv violettrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser mißfarbig wird und an Äther keinen Farbstoff abgibt.

3. ***3-Isopropyl-furan*** $C_7H_{10}O = \begin{matrix} HC\text{---}C\cdot CH(CH_3)_2 \\ HC\cdot O\cdot CH \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 3-Isopropyl-thiophens).

3-Isopropyl-thiophen, β-Isopropyl-thiophen $C_7H_{10}S = \begin{matrix} HC\text{---}C\cdot CH(CH_3)_2 \\ HC\cdot S\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Aus dem Natriumsalz der inaktiven Isopropylbernsteinsäure (Bd. II, S. 680) und „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 2 Tln. rotem Phosphor und 3 Tln. Schwefel; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 39 Anm.) (THIELE, *A.* **267**, 133). — Flüssig. Kp_{754}: 157—158° (TH.). Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol (TH.).

4. ***2-Methyl-5-äthyl-furan, α-Methyl-α'-äthyl-furan*** $C_7H_{10}O = \begin{matrix} HC\text{---}CH \\ C_2H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Methyl-5-äthyl-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2574) unter Abspaltung von Kohlendioxyd (FITTIG, DIETZEL, *A.* **250**, 210). — Öl. Kp: 118—119°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit anderen Lösungsmitteln. Alkalien und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung. Konz. Schwefelsäure verharzt sofort.

5. ***2.3.4-Trimethyl-furan*** $C_7H_{10}O = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{---}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2.3.4-Trimethyl-thiophens).

2.3.4-Trimethyl-thiophen, α.β.β'-Trimethyl-thiophen $C_7H_{10}S = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{---}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus α.β-Dimethyl-lävulinsäure und „Phosphortrisulfid" (erhalten durch Erhitzen von 2 Tln. rotem Phosphor und 3 Tln. Schwefel; vgl. V. MEYER, Die Thiophengruppe, S. 39 Anm.) (V. MEYER, Die Thiophengruppe, S. 60; ZELINSKY, *B.* **20**, 2025). — Flüssig. Kp: 160—163° (V. M., Die Thiophengruppe, S. 60).

5-Jod-2.3.4-trimethyl-thiophen $C_7H_9IS = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{---}C\cdot CH_3 \\ IC\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man trägt abwechselnd 48,5 g Jod und 21 g Quecksilberoxyd in 12 g mit dem doppelten Volumen Ligroin verdünntes 2.3.4-Trimethyl-thiophen (s. o.) ein und erwärmt schließlich auf dem Wasserbad (ZELINSKY, *B.* **21**, 1837). — Gelbes, nicht destillierbares Öl.

6. ***2.3.5-Trimethyl-furan, α.β.α'-Trimethyl-furan*** $C_7H_{10}O = \begin{matrix} HC\text{---}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation von Holz und findet sich daher in Holzölen (FRAPS, *Am.* **25**, 44).

5. Stammkerne $C_8H_{12}O$.

1. ***2-Butyl-furan, α-Butyl-furan*** $C_8H_{12}O = \begin{matrix} HC\text{---}CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2¹-Chlor-2-butyl-furan, 2-[α-Chlor-butyl]-furan $C_8H_{11}OCl = \begin{matrix} HC\text{---}CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (JOLKVER, *R.* **28**, 441). — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 2-[α-Oxy-butyl]-furan (S. 113) (J., *R.* **28**, 441). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 94—95°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff.

2-Butyl-thiophen, α-Butyl-thiophen $C_8H_{12}S = \begin{array}{l}HC{-}{-}CH\\ \;\,\|\quad\;\;\|\\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2-Jod-thiophen (S. 34), n-Butylbromid und Natrium in absol. Äther (V. MEYER, KREIS, *B.* **17**, 1561). — Flüssig. Kp: 181—182° (korr.) (V. M., K.), Kp_{740}: 182° (korr.) (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 551; *C.* **1905** II, 1797). D^{19}: 0,957 (V. M., K.).

5-Chlor-2-butyl-thiophen $C_8H_{11}ClS = \begin{array}{l}\;\;HC{-}{-}CH\\ \;\;\;\|\quad\;\;\|\\ ClC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2-Butyl-thiophen (s. o.) und Chlor im Sonnenlicht oder bei höherer Temperatur (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 551; *C.* **1905** II, 1797). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{38}: 117—118° (korr.). D_4^{17}: 1,0842. n_D: 1,5162. Wird im Licht gelb.

5-Brom-2-butyl-thiophen $C_8H_{11}BrS = \begin{array}{l}\;\;HC{-}{-}CH\\ \;\;\;\|\quad\;\;\|\\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 2-Butyl-thiophen (s. o.) und Brom im Sonnenlicht oder bei höherer Temperatur (OPOLSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1905**, 551; *C.* **1905** II, 1797). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{42}: 138,5° (korr.). $D_4^{20,5}$: 1,3369. n_D: 1,5398. Färbt sich am Licht gelb.

2. ***2.5-Diäthyl-furan*** $C_8H_{12}O = \begin{array}{l}\quad\;\;HC{-}{-}CH\\ \quad\;\;\;\|\quad\;\;\|\\ C_2H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_2H_5\end{array}$ (systematische Stammverbindung des 2.5-Diäthyl-thiophens).

2.5-Diäthyl-thiophen, α.α'-Diäthyl-thiophen $C_8H_{12}S = \begin{array}{l}\quad\;\;HC{-}{-}CH\\ \quad\;\;\;\|\quad\;\;\|\\ C_2H_5\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus 20 g 5-Jod-2-äthyl-thiophen (S. 40), 20 g Äthyljodid und 6 g Natrium in absol. Äther unter Eiskühlung (MUHLERT, *B.* **19**, 633). — Flüssig. Kp: 181° (korr.). D^{14}: 0,962.

3. ***Tetramethylfuran*** $C_8H_{12}O = \begin{array}{l}CH_3\cdot C{-}{-}C\cdot CH_3\\ \quad\;\;\;\|\quad\;\;\|\\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ (systematische Stammverbindung des Tetramethylthiophens).

Tetramethylthiophen $C_8H_{12}S = \begin{array}{l}CH_3\cdot C{-}{-}C\cdot CH_3\\ \quad\;\;\;\|\quad\;\;\|\\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 5-Jod-2.3.4-trimethyl-thiophen (S. 43), Methyljodid und Natrium in absol. Äther bei gewöhnlicher Temperatur (ZELINSKY, *B.* **21**, 1838). — Flüssig. Kp: 182—184°. D_{21}^{21}: 0,9442. Gibt nicht die Indopheninreaktion (vgl. S. 32).

6. Stammkerne $C_{10}H_{16}O$.

1. ***1.2-Oxido-p-menthen-(8(9)), 1.2-Epoxy-p-menthen-(8(9))*** [1], ***Limonen-oxyd-(1.2)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C\begin{array}{l}\diagup CH_2\cdot CH_2\diagdown\\ |\diagdown\\ O{-}CH\cdot CH_2\diagup\end{array}CH\cdot C\begin{array}{l}\diagup CH_3\,^{2)}\\ \diagdown\!\!\diagdown CH_2\end{array}$. *B.* Aus d-Limonen (Bd. V, S. 133) und 1 Mol.-Gew. Benzopersäure (Bd. IX, S. 178) in Chloroform oder Äther unter Kühlung (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4814; D. R. P. 230723; *Frdl.* **10**, 992; *C.* **1911** I, 601). — Kp_{50}: 113—114°. D_{15}^{15}: 0,9303. n_D^{15}: 1,4693. $[\alpha]_D$: +67,6°. — Gibt mit angesäuertem Wasser ein p-Menthen-(8(9))-diol-(1.2) [Bd. VI, S. 753 unter No. 4 auf Grund der früheren Auffassung als p-Menthen-(1)-diol-(8 9) aufgeführt].

2. ***2.9-Oxido-p-menthen-(8(9)), 2.9-Epoxy-p-menthen-(8(9))*** [1], ***Dihydrocarvoxyd*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\ CH\cdot CH_2\end{array}\!>\!CH\cdot C\cdot CH_3$ (mit O an CH und $=CH$ an C: $\begin{array}{l}|\qquad\qquad\quad\|\\ O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CH\end{array}$). Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **36**, 767. — *B.* Durch Erhitzen von aktivem p-Menthantriol-(2.8.9) (Bd. VI, S. 1070) mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **277**, 152; S., *B.* **36**, 765). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 196—199° (W.); Kp_{20}: 95° (S.). D^{20}: 0,962 (W.); D: 0,9647 (S.). n_D: 1,484 (W.), 1,4844 (S.). — Gibt mit Kaliumpermanganat 3-Oxy-4-methyl-hexahydroacetophenon (Bd. VIII, S. 4) (S.). Bleibt beim Behandeln mit Natrium und Alkohol unverändert (S.). Addiert Brom, Bromwasserstoff und Nitrosylchlorid (W.). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge Dihydrocarvoxyd-hydroxylamin $C_{10}H_{19}O_2N$ (Syst. No. 2651) und eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 164—165° (W., SCHRADER, *A.* **279**, 386); mit Hydroxylamin in Alkohol entsteht hauptsächlich Dihydrocarvoxyd-hydroxylamin (S.).

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 9, 14.

3. ***6.8-Oxido-p-menthen-(1), 6.8-Epoxy-p-menthen-(1)*** [1]), ***Pinol*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WAGNER, *B.* **27**, 1644; WALLACH, *A.* **291**, 349.

$CH_3\cdot C\lessdot^{CH\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}\gtrdot CH\cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke zwischen C und $C(CH_3)_2$)

a) Aktives Pinol. *B.* Durch mehrwöchiges Erhitzen von rechtsdrehendem Pinolglykolchlorhydrin aus Pinen (S. 110) mit Zinkstaub und wäßr. Alkohol (WAGNER, SŁAWIŃSKI, *B.* **32**, 2071). — Leicht bewegliche, angenehmer als inakt. Pinol riechende Flüssigkeit. Kp_{752}: 183°—184°; Kp_{22}: 77°. — Liefert mit Kaliumpermanganat rechtsdrehendes „trans"-Pinolglykol (S. 155), mit Brom unter Racemisierung das inaktive Pinoldibromid (S. 23).

b) Inaktives Pinol. *B.* Neben anderen Produkten aus α-Pinen (Bd. V, S. 144) bei der Einw. von Amylnitrit oder Äthylnitrit und konz. Salzsäure oder Salpetersäure in Eisessig (WALL., OTTO, *A.* **253**, 249). Aus inakt. α-Terpineol-dibromid (Bd. VI, S. 43) durch Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd, Bleihydroxyd, alkoh. Kali, am besten mit alkoh. Natriumäthylat (WALL., *A.* **277**, 113). Reines Pinol entsteht durch Erwärmen von Pinolhydrat (Bd. VI, S. 752) mit verd. Schwefelsäure (WALL., *A.* **259**, 315; **277**, 114). Inaktives Pinol entsteht auch beim Behandeln von rechtsdrehendem oder von linksdrehendem Sobrerol (Bd. VI, S. 752) mit Säuren (ARMSTRONG, *Soc.* **59**, 314). Aus Pinoldibromid (S. 23) beim Erhitzen mit Natrium in Benzol (WALL., *A.* **259**, 322) auch mit alkoh. Kali oder mit Anilin (WALL., O.). — Dem Cineol ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 183—184° (WALL., O.); Kp_{14}: 76—77° (WAG., *B.* **27**, 1644 Anm. 2). D^{20}: 0,953 (WALL., O.), 0,9455 (WALL., *A.* **277**, 115). n_D^{20}: 1,46949 (WALL., O.), 1,47096 (WALL., *A.* **277**, 115). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 537. — Schütteln mit 1%iger Permanganatlösung in der Kälte führt bei Anwendung von 1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Pinol zu „trans"-Pinolglykol (S. 155), bei Anwendung von 3 Atomen Sauerstoff neben anderen Produkten zu Terpenylsäure (Syst. No. 2619) und etwas Terebinsäure (Syst. No. 2619) (WAGNER, *B.* **27**, 1644; SŁAWIŃSKI, Ж. **28**, 566). Bei gelindem Erwärmen von 4 ccm Pinol mit einer Lösung von 15 g Kaliumpermanganat in 500 g Wasser auf dem Wasserbad erhält man als Hauptprodukt Terebinsäure (WALL., O.; WALL., *A.* **259**, 317; WALL., KERR, *B.* **28**, 2709). Durch wäßrige verdünnte Salpetersäure (Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure D: 1,4 und 1 Vol. Wasser) erfolgt Oxydation unter Bildung von Terebinsäure (WALL., O.). Pinol wird durch Zink und Essigsäure oder durch Natrium und Alkohol nicht reduziert (WALL., *A.* **281**, 148). Brom wird addiert unter Bildung von Pinoldibromid (S. 23) (WALL., O.), Bromwasserstoff unter Bildung eines nicht isolierten, mit Natronlauge in Pinolhydrat übergehenden Hydrobromids (WALL., *A.* **259**, 313; **291**, 351). Mit Amylnitrit und Salzsäure entsteht ein Nitrosochlorid (s. u.) (WALL., O.).

Pinolnitrosochlorid $C_{10}H_{16}O_2NCl$ bezw. $(C_{10}H_{16}O_2NCl)_2$. Zur Molekulargröße vgl. WALLACH, SIEVERTS, *A.* **306**, 278. — *B.* Beim Eintröpfeln von 6 ccm rauchender Salzsäure in ein stark abgekühltes Gemisch aus 5 ccm rohem inakt. Pinol, 10 ccm Eisessig und 7 ccm Amylnitrit (W., OTTO, *A.* **253**, 261). — Weiß, krystallinisch. F: 103° (W., O.), bei raschem Erhitzen 116—120° (W., S.). Fast unlöslich in Methylalkohol, löslich in Chloroform und Benzol mit bei gewöhnlicher Temperatur bläulicher Farbe; die Lösung in Chloroform wird bei —12° farblos, beim Erwärmen tiefblau (W., S.). — Geht bei längerem Aufbewahren z. T., beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Essigester rasch in Pinolisonitrosochlorid (Syst. No. 2460) über (W., S.). Setzt sich leicht mit Aminen um, z. B. mit Anilin unter Bildung von Pinolnitrolanilin (Syst. No. 2463) (W., O.).

4. ***3.3[1]-Oxido-isocamphan, 3.3[1]-Epoxy-isocamphan*** [1]), ***Camphenoxyd*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Acetat des Camphenylglykolchlorhydrins (Bd. VI, S. 92) durch Verseifung (SŁAWIŃSKI, *C.* **1906** I, 137). — Kp_{20}: 99—100,5°. D_0^0: 0,9372; D_0^{15}: 0,9254. — Liefert beim Schütteln mit Natriumdisulfitlösung die Disulfitverbindung des Isocamphenilanaldehyds (Bd. VII, S. 137).

$H_2C-CH-C(CH_3)_2$ / CH_2 / $H_2C-CH-C\underset{O}{—}CH_2$

5. ***2.3-Oxido-naphthalindekahydrid, 2.3-Epoxy-naphthan*** [1]) $C_{10}H_{16}O =$ $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Durch 2-tägiges Digerieren von 10 g 3-Jod-2-oxy-naphthalin-dekahydrid (Bd. VI, S. 68) in Äther mit 3 g feingepulvertem Kaliumhydroxyd unter öfterem Schütteln (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 500). — Farblose, ziemlich bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 225°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und siedendem

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Geht bei längerem Kochen mit Wasser, leichter beim Erhitzen mit wäßr. Alkalilauge, verd. Schwefelsäure oder verd. Essigsäure in cis-β-Naphthandiol (Bd. VI, S. 753) über.

6. ***Pinenoxyd*** $C_{10}H_{16}O$ (s. nebenstehende Formel) s. Bd. V, S. 152.

HC—O—C(CH3)—CH | CH2 | (?) H2C——CH——C(CH3)2

7. Stammkerne $C_{12}H_{20}O$.

1. ***2-n-Octyl-furan*** $C_{12}H_{20}O$ = HC—CH / HC·O·C·[CH2]7·CH3 (systematische Stammverbindung des 2-n-Octyl-thiophens).

2-n-Octyl-thiophen, α-n-Octyl-thiophen $C_{12}H_{20}S$ = HC—CH / HC·S·C·[CH2]7·CH3. *B.* Durch Einw. von 22 g Natrium auf 50 g 2-Jod-thiophen (S. 34) und 58 g 1-Brom-octan (Bd. I, S. 160) in absol. Äther (v. SCHWEINITZ, *B.* **19**, 644). — Flüssig. Kp: 257—259°. $D_{20,5}^{20,5}$: 0,8118. Leicht löslich in Äther.

5-Brom-2-n-octyl-thiophen $C_{12}H_{19}BrS$ = HC—CH / BrC·S·C·[CH2]7·CH3. *B.* Aus 2-n-Octyl-thiophen und Bromwasser (v. SCH., *B.* **19**, 644). — Erstarrt bei 5° zu Blättchen. Kp: 285° bis 290°. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

5-Jod-2-n-octyl-thiophen $C_{12}H_{19}IS$ = HC—CH / IC·S·C·[CH2]7·CH3. *B.* Aus 10 g 2-n-Octyl-thiophen in 1 Vol. Ligroin mit 10 g Jod und 11 g Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad (v. SCH., *B.* **19**, 645). — Erstarrt bei 0°. D_{20}^{20}: 1,2614. Destilliert nicht unzersetzt. Leicht löslich in Äther.

2. ***2.3¹-Oxido-2.3-dimethyl-camphan, 2.3¹-Epoxy-2.3-dimethyl-camphan***[1]) $C_{12}H_{20}O$, Formel I.

I. H2C—C(CH3)—C(CH3)—O | C(CH3)2 | | H2C—CH——CH——CH2

II. H2C—C(CH3)—C(CH3) O | C(CH3)2 | | H2C CH——CBr——CHBr

3.3¹-Dibrom-2.3¹-oxido-2.3-dimethyl-camphan, 3.3¹-Dibrom-2.3¹-epoxy-2.3-dimethyl-camphan[1]) $C_{12}H_{18}OBr_2$, Formel II. *B.* Aus 2.3¹-Oxido-2-methyl-3-methylen-camphan (S. 49) in Chloroform mit Brom (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 373). — Prismen (aus Petroläther). F: 152—153°. $[\alpha]_D$: +157,2° (0,2664 g in 25 ccm Chloroform). Liefert mit Zinkstaub und Alkohol wieder 2.3¹-Oxido-2-methyl-3-methylen-camphan.

8. Stammkerne $C_{13}H_{22}O$.

1. ***2-Methyl-5-n-octyl-furan*** $C_{13}H_{22}O$ = HC—CH / CH3·[CH2]7·C·O·C·CH3 (systematische Stammverbindung des 2-Methyl-5-n-octyl-thiophens).

2-Methyl-5-n-octyl-thiophen, α-Methyl-α'-n-octyl-thiophen $C_{13}H_{22}S$ = HC—CH / CH3·[CH2]7·C·S·C·CH3. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von 5-Jod-2-methyl-thiophen und 1-Brom-octan oder von 5-Jod-2-n-octyl-thiophen und Methyljodid in absol. Äther (v. SCHWEINITZ, *B.* **19**, 648). — Farblose, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit. F: 10°. Kp: 270°.

3 oder 4-Brom-2-methyl-5-n-octyl-thiophen $C_{13}H_{21}BrS$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_4HBrS\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-5-n-octyl-thiophen und Bromwasser (v. SCH., *B.* **19**, 648). — Erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 20° schmelzen.

2. ***2.3¹-Oxido-3-methyl-2-äthyl-camphan, 2.3¹-Epoxy-3-methyl-2-äthyl-camphan***[1]) $C_{13}H_{22}O$, Formel III.

III. H2C—C(CH3)—C(C2H5)—O | C(CH3)2 | | H2C—CH——CH——CH2

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

3.3[1]-Dibrom-2.3[1]-oxido-3-methyl-2-äthyl-camphan, 3.3[1]-Dibrom-2.3[1]-epoxy-3-methyl-2-äthyl-camphan[1]) $C_{13}H_{20}OBr_2$, Formel I. *B.* Aus 2.3[1]-Oxido-2-äthyl-3-methylen-camphan (S. 49) und Brom in Petroläther (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 376). — Prismen (aus Alkohol). F: 88°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Benzol. $[\alpha]_D$: +130,5° (0,5108 g in 25 ccm Chloroform). — Liefert mit Zinkstaub und Alkohol 2.3[1]-Oxido-2-äthyl-3-methylen-camphan zurück.

I. $H_2C—C(CH_3)—C(C_2H_5)—O$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CBr——CHBr$

D. Stammkerne $C_nH_{2n-6}O$.

1. 2-Vinyl-furan, α-Furyläthylen C_6H_6O = $\frac{HC—CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH_2}$. *B.* Bei langsamer Destillation von β-[α-Furyl]-acrylsäure (Syst. No. 2575) (LIEBERMANN, *B.* **27**, 287). — Öl. Kp: 99°. Unlöslich in Wasser.

5.2[2]-Dibrom-2-vinyl-furan, 5-Brom-2-[β-brom-vinyl]-furan, β-Brom-α-[5-brom-furyl-(2)]-äthylen $C_6H_4OBr_2$ = $\frac{HC—CH}{BrC\cdot O\cdot C\cdot CH:CHBr}$. *B.* Beim Erwärmen von α.β-Dibrom-β-[5-brom-furyl-(2)]-propionsäure $OC_4H_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2574) mit Wasser auf 40° (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* **12**, 316). — Flüssig. Kp_{14}: 112°. Wird von alkoh. Kali in Bromwasserstoff und [5-Brom-furyl-(2)]-acetylen (S. 49) zerlegt.

2[2]-Nitro-2-vinyl-furan, β-Nitro-α-[α-furyl]-äthylen $C_6H_5O_3N$ = $\frac{HC—CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot NO_2}$. *B.* Man löst 14 g Nitromethan (Bd. I, S. 74) in der berechneten Menge nicht zu verd. Kalilauge unter Eiskühlung, fügt Eis und 20 g Furfurol (Syst. No. 2461) hinzu und gießt die erhaltene Lösung in kalte verdünnte Salzsäure (THIELE, LANDERS, *A.* **369**, 303; vgl. PRIEBS, *B.* **18**, 1362). Man trägt in eine stark abgekühlte, methylalkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Furfurol und 1 Mol.-Gew. Nitromethan nach und nach 1 Mol.-Gew. Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, ein und kocht die sich abscheidende Verbindung $OC_4H_3\cdot CH(OH)\cdot CH:NO\cdot ONa$ (S. 113) 3—4 Stdn. mit einer Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in Eisessig (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **135**, 41; *Bl.* [3] **29**, 525). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). Riecht zimtartig (B., W.). F: 74—75° (P.; TH., L.), 74° (B., W.). Kp_{20}: 135° (B., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (TH., L.). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure in schlechter Ausbeute Homofurfurol-oxim (Syst. No. 2461) (B., W.). Liefert beim Kochen mit rauchender Salzsäure ε-Nitro-γ-oxo-n-capronsäure (Bd. III, S. 685) (T., L.). Ruft auf der Haut Brennen hervor (B., W.).

5.2[2]-Dinitro-2-vinyl-furan, 5-Nitro-2-[β-nitro-vinyl]-furan, β-Nitro-α-[5-nitro-furyl-(2)]-äthylen $C_6H_4O_5N_2$ = $\frac{HC—CH}{O_2N\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot NO_2}$. *B.* Durch Nitrieren von 2[2]-Nitro-2-vinyl-furan (s. o.) (PRIEBS, *B.* **18**, 1362). — Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt unter Bräunung bei 143—144°. Wird von Chromsäuregemisch zu 5-Nitro-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) oxydiert. Nimmt 2 Atome Brom auf unter Bildung von 2[1].2[2]-Dibrom-5.2[2]-dinitro-2-äthyl-furan (S. 39).

2. 2-Isopropenyl-furan C_7H_8O = $\frac{HC—CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3):CH_2}$ (systematische Stammverbindung des 2-Isopropenyl-thiophens).

2-Isopropenyl-thiophen, β-[α-Thienyl]-propylen C_7H_8S = $\frac{HC—CH}{HC\cdot S\cdot C\cdot C(CH_3):CH_2}$. *B.* Entsteht neben Dimethyl-α-thienyl-carbinol, wenn man α-Thienylmagnesiumjodid in absol. Äther mit Aceton in mäßiger Wärme umsetzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser und Eis zersetzt; man hebt die äther. Lösung ab, verjagt den Äther und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck; hierbei geht das 2-Isopropenyl-thiophen zuerst über (THOMAS, *Bl.* [4] **5**, 732; vgl. TH., *C. r.* **146**, 642). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{737}: 166—167°, Kp_{25}: 98—99°. D^{20}: 1,0075. Polymerisiert sich leicht.

---

1) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

3. 2-[2²-Metho-propen-(2¹)-yl]-furan, β-Methyl-α-[α-furyl]-α-propylen $C_8H_{10}O$ = $\begin{matrix}HC\text{---}CH\\ \|\quad\ \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH:C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Neben sehr geringen Mengen einer Säure beim Erhitzen von Furfurol (Syst. No. 2461) mit Isobuttersäureanhydrid (Bd. II, S. 292) und isobuttersaurem Kalium auf 150° im offenen Gefäß (BAEYER, TOENNIES, *B.* **10**, 1364). Entsteht neben β-[α-Furyl]-acrylsäure (Syst. No. 2575), wenn man 300 g Furfurol mit 700 g Isobuttersäureanhydrid und 400 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 12 Stdn. kocht, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufhört; man übersättigt mit Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf das β-Methyl-α-[α-furyl]-α-propylen ab (TOENNIES, STAUB, *B.* **17**, 851). — Flüssig. Kp: 153° (B., T.; T., ST.). $D^{14,5}$: 0,9509 (T., ST.). Gibt in Eisessig mit Natriumnitritlösung die Verbindung $C_8H_{10}O_4N_2$ (s. u.) (T., ST.).

Verbindung $C_8H_{10}O_4N_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. β-Methyl-α-[α-furyl]-α-propylen (s. o.) in 2 Tln. Eisessig mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Natriumnitritlösung unter Umschütteln; nach beendeter Reaktion gießt man die Lösung in gesättigte Sodalösung und krystallisiert den Niederschlag aus Benzol um (TOENNIES, STAUB, *B.* **17**, 853). — Tafeln (aus Benzol), die an der Luft zerfallen. F: 94°. Zerfällt bei 145—150° in N_2O_3 und β-Methyl-α-[α-furyl]-α-propylen, das sofort verharzt. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure und daraus durch Wasser fällbar. Liefert mit Zinn und Salzsäure eine Verbindung $C_8H_{10}O_2$ (s. u.) und die Base $C_8H_{11}O_2N$ (s. u.).

Verbindung $C_8H_{10}O_2$. *B.* Beim Eintragen der Verbindung $C_8H_{10}O_4N_2$ (s. o.) in ein gelinde erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure; man destilliert das Produkt mit Wasser, wobei die Verbindung $C_8H_{10}O_2$ übergeht, während in der sauren Lösung die Base $C_8H_{11}O_2N$ (s. u.) gelöst bleibt (TOENNIES, STAUB, *B.* **17**, 854). Entsteht auch beim Behandeln des Hydrochlorids der Base $C_8H_{11}O_2N$ mit Zinn und Salzsäure (T., ST.). — Flüssig. Kp: 186°. — Wird von Essigsäureanhydrid, Natriumamalgam und Hydroxylamin nicht verändert. Liefert, in Chloroform gelöst, mit Brom eine krystallisierte Verbindung $C_8H_{10}O_2Br_4$.

Base $C_8H_{11}O_2N$. *B.* Durch Reduktion der Verbindung $C_8H_{10}O_4N_2$ (s. o.) mit Zinn und Salzsäure neben einer Verbindung $C_8H_{10}O_2$ (s. o.) (TOENNIES, STAUB, *B.* **17**, 854). — Flüssig. Siedet bei 215—220° (unter teilweiser Wasserabspaltung). Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, ebenfalls unter teilweiser Wasserabspaltung. Geht beim Erhitzen zum Teil in die Base C_8H_9ON (s. u.) über. Verhält sich wie eine primäre Base. Wird durch Zinn und Salzsäure in die Verbindung $C_8H_{10}O_2$ und Ammoniak gespalten. — $C_8H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

Acetylderivat der Base $C_8H_{11}O_2N$ = $C_{10}H_{13}O_3N$. *B.* Durch Behandeln des Hydrochlorids der Base $C_8H_{11}O_2N$ mit Essigsäureanhydrid (TOENNIES, STAUB, *B.* **17**, 856). — Nadeln (aus Benzol). F: 153°. Destilliert fast unzersetzt bei 305—310°. Leicht löslich in Salzsäure.

Base C_8H_9ON. Das Mol.-Gew. ist vaporimetrisch bestimmt (TOENNIES, STAUB, *B.* **17**, 857). — *B.* Beim Erhitzen der Base $C_8H_{11}O_2N$ (s. o.) (T., ST.). — Krystalle. F: 142°. Kp: 300—310°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Wasser. — Salpetrige Säure wirkt auf die salzsaure Lösung der Base nicht ein. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Beim Kochen der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes entweicht die freie Base. — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

4. 2-[2¹-Ätho-propen-(2¹)-yl]-furan, γ-[α-Furyl]-β-amylen $C_9H_{12}O$ = $\begin{matrix}HC\text{---}CH\\ \|\quad\ \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man stellt durch Behandeln von Brenzschleimsäureäthylester (Syst. No. 2574) mit Äthylmagnesiumjodid in Äther und nachfolgende Zersetzung mit Essigsäure das nicht näher untersuchte Diäthyl-α-furyl-carbinol dar und überläßt dieses sich selbst oder behandelt es mit wasserentziehenden Mitteln (HALE, MC NALLY, PATER, *Am.* **35**, 72). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester). F: 249° (korr.). Löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Ligroin, Aceton, Essigester, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

5. 2-[2¹-Methylen-hexyl]-furan $C_{11}H_{16}O$ = $\begin{matrix}HC\text{---}CH\\ \|\quad\ \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot C(:CH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3\end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-[2¹-Methylen-hexyl]-thiophens).

2-[2¹-Methylen-hexyl]-thiophen, β-[α-Thienyl]-α-heptylen $C_{11}H_{16}S$ = $\begin{matrix}HC\text{---}CH\\ \|\quad\ \|\\ HC\cdot S\cdot C\cdot C(:CH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man läßt α-Thienylmagnesiumjodid in absol. Äther

auf Methyl-n-amyl-keton (Bd. I, S. 699) einwirken, zersetzt mit Wasser und Eis und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (THOMAS, *Bl.* [4] **5**, 733; vgl. TH., *C. r.* **146**, 642). — Ölige, ekelhaft riechende Flüssigkeit. Kp_{62}: 165—168°. D^{13}: 0,9697.

6. 2.3¹-Oxido-2-methyl-3-methylen-camphan, 2.3¹-Epoxy-2-methyl-3-methylen-camphan[1] $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf 3-Formyl-campher (3-Oxymethylen-campher; Bd. VII, S. 591) Methylmagnesiumjodid in absolut-ätherischer Lösung einwirken und zersetzt mit Eis und Essigsäure; die erhaltene ätherische Lösung wäscht man mit Wasser und Soda und schüttelt sie dann mit Natronlauge; man verjagt den Äther und destilliert den Rückstand mit Wasserdampf; das übergegangene Öl, das neben anderen Produkten das 2.3¹-Oxido-2-methyl-3-methylen-camphan enthält, behandelt man mit Brom in Chloroform und führt das hierbei erhaltene 3.3¹-Dibrom-2.3¹-oxido-2.3-dimethyl-camphan (S. 46) in warmer, absolut-alkoholischer Lösung durch Zinkstaub in das 2-3¹-Oxido-2-methyl-3-methylen-camphan über (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 372). Läßt sich auf ähnliche Weise auch aus hochschmelzendem 3-[Benzoyloxymethylen]-campher (Bd. IX, S. 150) und Methylmagnesiumjodid gewinnen (F., J., *Soc.* **87**, 374). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{764}: 227—228°. $[\alpha]_D$: +195,0° (0,5257 g in 20 ccm Chloroform).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(CH_3)-O \\ \quad\; | \quad C(CH_3)_2 \quad | \qquad\; | \\ H_2C-CH \text{———} C \text{====} CH \end{array}$$

7. 2.3¹-Oxido-2-äthyl-3-methylen-camphan, 2.3¹-Epoxy-2-äthyl-3-methylen-camphan[1] $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) und Äthylmagnesiumjodid in absol. Äther nach dem beim 2.3¹-Oxido-2-methyl-3-methylen-camphan (s. o.) angegebenen Verfahren (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 376). — Farbloses Öl. Kp_{745}: 236—238°. $[\alpha]_D$: +168,2° (0,3834 g in 25 ccm Chloroform). Liefert mit Brom in Petroläther 3.3¹-Dibrom-2.3¹-oxido-3-methyl-2-äthyl-camphan (S. 47).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(C_2H_5)-O \\ \quad\; | \quad C(CH_3)_2 \quad | \qquad\; | \\ H_2C-CH \text{———} C \text{====} CH \end{array}$$

E. Stammkerne $C_nH_{2n-8}O$.

1. 2-Acetylenyl-furan, α-Furylacetylen $C_6H_4O = \begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot C\,\vdots\,CH \end{array}$.

5-Brom-2-acetylenyl-furan, [5-Brom-furyl-(2)]-acetylen $C_6H_3OBr = \begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ BrC\cdot O\cdot C\cdot C\,\vdots\,CH \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 5.2²-Dibrom-2-vinyl-furan (S. 47) mit alkoh. Kali (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* **12**, 318). — Flüssig. Kp_{19}: 65—68°. Das Cuprosalz liefert beim Versetzen mit Kaliumferricyanidlösung Bis-[5-brom-furyl-(2)]-diacetylen $OC_4H_2Br\cdot C\,\vdots\,C\cdot C\,\vdots\,C\cdot C_4H_2BrO$ (Syst. No. 2677). — Cuprosalz CuC_6H_2OBr. Grünlichgelber, explosiver Niederschlag.

2. Stammkerne C_8H_8O.

1. ***Phenyläthylenoxyd, Styroloxyd*** $C_8H_8O = H_2C\underset{O}{\text{——}}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt eine äther. Lösung von β-Jod-α-phenyl-äthylalkohol $CH_2I\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 476) mit pulverisiertem Ätzkali (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1595; TIFFENEAU, FOURNEAU, *C. r.* **146**, 697). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 191—192° (korr.), Kp_{15}: 84—85°; D^0: 1,0633, D_4^{16}: 1,0523 (T., F.). Mol.-Refraktion: T., F. — Lagert sich bei 200° in Gegenwart metallischer Katalysatoren in Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) um (F., T.; T., *A. ch.* [8] **10**, 345). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Gegenwart von wäßr. Äther als Hauptprodukt β-Phenyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 478) (T., F.). Gibt mit Jodwasserstoff β-Jod-β-phenyl-äthylalkohol $HO\cdot CH_2\cdot CHI\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 479) (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 348; T., F.). Geht bei Einw. von Phosphorpentabromid in Styroldibromid (Bd. V, S. 356) über (T., F.). Liefert mit wasserfreier Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur Phenylacetaldehyd-cyanhydrin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CN$ (Bd. X, S. 257) (T., F.). Beim Erhitzen mit einer benzolischen Lösung von Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) im Druckrohr wird quantitativ Dimethylaminomethyl-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 629) gebildet (T., F.). Reagiert mit den Organomagnesiumverbindungen unter Bildung der Benzylalkylcarbinole $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot R$ (T., F.).

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

2. ***2.3-Benzo-furan-dihydrid-(4.5), Cumaron-dihydrid-(2.3), 2.3-Dihydro-cumaron, Hydrocumaron, Cumaran*** $C_8H_8O = C_6H_4<{}^{CH_2}_{O}>CH_2$. Die vom Namen „Cumaran" (bezw. Cumaron) abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert [1]). *B.* Durch Einw. von Natrium auf [β-Brom-äthyl]-[2-brom-phenyl]-äther $C_6H_4Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (Bd. VI, S. 197) oder auf [β-Brom-äthyl]-[2-chlor-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 184) in wasserfreiem Äther (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2876). Durch gelindes Erwärmen von 1[2]-Brom-2-oxy-1-äthyl-benzol $CH_2Br\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 471) mit Wasser (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1810). Beim Destillieren des Trimethyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumjodids $I(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. XIII, S. 624) mit der 30-fachen Menge konz. Natronlauge, neben Trimethylamin (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2073). Entsteht neben wenig o-Äthyl-phenol beim Aufgießen einer siedenden absolut-alkoholischen Lösung von Cumaron (S. 54) auf Natrium (ALEXANDER, *B.* **25**, 2409). Neben zahlreichen anderen Produkten durch Einw. von alkoh. Kali auf Cumaron (ST., KA., *B.* **35**, 1632). — Öl. Kp: 188—189° (A.). 188—190° (ST., G.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (A.). D^{0}_{15}: 1,06488 (A.), D^{19}: 1,0571 (ST., G.). n^{19}_{D}: 1,5420 (ST., G.). Unlöslich in Alkalien (A.; P., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber (P., E.), mit gelbroter Farbe (BOES, *C.* **1902** II, 370) und kann aus dieser Lösung wieder abgeschieden werden (B.). Gibt mit Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (A.). Kocht man Cumaran mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und behandelt das ölige Reaktionsprodukt mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure, so erhält man o-Äthyl-phenol (Bd. VI, S. 470) (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 52). Läßt man auf Cumaran in Schwefelkohlenstoff Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis, so erhält man 5-Benzoyl-cumaran (Syst. No. 2467) (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3665).

2.3-Dichlor-cumaran [2]), **Cumarondichlorid** $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4<{}^{CHCl}_{O}>CHCl$. *B.* Durch Sättigen einer äther. Lösung von Cumaron (S. 54) mit Chlor (KRAEMER, SPILKER, *B.* **23**, 80). — Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar (STOERMER, *A.* **312**, 317). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali ein nicht trennbares Gemisch von 2- und 3-Chlor-cumaron (Kp: 199—202°) (STOERMER, *A.* **312**, 317). Bei längerer Behandlung mit wäßr. Natriumacetatlösung zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später im Wasserbade entsteht neben Chlorcumaron 2-Oxy-mandelsäurealdehyd $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 275) (ST., *A.* **313**, 95).

3.3-Dichlor-cumaran [2]) $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4<{}^{CCl_2}_{O}>CH_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Cumaranon (S. 118) (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3179). — Kp_{36}: 115—120° (ST., B.; vgl. ST., *A.* **313**, 87).

2.3-Dibrom-cumaran [2]), **Cumarondibromid** $C_8H_6OBr_2 = C_6H_4<{}^{CHBr}_{O}>CHBr$. *B.* Man vermischt die Lösungen von Cumaron (S. 54) und Brom in Schwefelkohlenstoff (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 169; vgl. KRAEMER, SPILKER, *B.* **23**, 78). — *Darst.* Man trägt eine Lösung von 75 g Brom in 150 g Schwefelkohlenstoff unter stetem Rühren in eine auf —12° bis —15° abgekühlte Lösung von 55 g Cumaron in 150 g Schwefelkohlenstoff so langsam ein, daß die Temperatur nicht über —5° steigt, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und verdunstet den Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur (STOERMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1635 Anm.). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform). F: 86° (F., E.), 88° (ST., KA.), 88° bis 89° (KR., SP.). Unbeständig (F., E.; KR., SP.). — Gibt bei der trocknen Destillation 2-Brom-cumaron (S. 57) (ST., KA., *B.* **35**, 1635). Liefert beim Kochen mit Wasser viel Cumaron (F., E., *A.* **226**, 354). Bei der Behandlung mit alkoh. Kali entsteht vorwiegend 3-Brom-cumaron (S. 57) neben etwas 2-Brom-cumaron (ST., KA.).

2.3.5-Tribrom-cumaran [2]), **5-Brom-cumaron-dibromid** $C_8H_5OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-cumaron (S. 58) und Brom in Schwefelkohlenstoff (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1966). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 95°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

2.3.5.7-Tetrabrom-cumaran [2]), **5.7-Dibrom-cumaron-dibromid** $C_8H_4OBr_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1962. — *B.* Aus 5.7-Dibrom-cumaron (S. 58) und Brom in Schwefelkohlenstoff (S., W., *B.* **33**, 424). — Prismatische Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 108°; löslich in Benzol, Ligroin und Äther, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser (S., W., *B.* **33**, 425).

---

[1]) Vgl. S. 54 Anm. 2.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. o.

3. ***3.4-Benzo-furan-dihydrid-(2.5), o-Xylylenoxyd, Isocumaran, Phthalan*** $C_8H_8O = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>O$. Bezifferung der vom Namen „Phthalan" abgeleiteten Namen siehe in nebenstehendem Schema. Zur Bezeichnung Phthalan vgl. LUDWIG, *B.* **40**, 3062. — *B.* Aus o-Xylylendibromid (Bd. V, S. 366) bei 6—7-stdg. Erhitzen mit gepulvertem Ätzkali, neben harzigen Produkten (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **40**, 965). — Farbloses, nach Bittermandelöl riechendes Öl. Kp: 192° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. D_4^0: 1,098. Wird von Permanganat in alkal. Lösung zu Phthalsäure oxydiert. Geht mit Natrium teilweise in das Natriumsalz der o-Toluylsäure über.

1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan $C_8H_4OCl_4 = C_6H_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$. Vgl hierzu Bd. IX, S. 808.

4.5.6.7-Tetrachlor-phthalan $C_8H_4OCl_4 = C_6Cl_4<{CH_2 \atop CH_2}>O$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 7,7 g Tetrachlorphthalsäure (Bd. IX, S. 819) mit 3,5 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 2 g rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 230°, neben etwas 4.5.6.7-Tetrachlorphthalid (Syst. No. 2463) (GRAEBE, *A.* **238**, 331). — Nadeln (aus Toluol). F: 218°. Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol oder Eisessig. Unlöslich in kochenden Alkalien.

1.1.3.3.4.7-Hexachlor-phthalan $C_8H_2OCl_6 = C_6H_2Cl_2<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid, Syst. No. 2479.

1.1.3.3.4.5.6.7-Oktachlor-phthalan $C_8OCl_8 = C_6Cl_4<{CCl_2 \atop CCl_2}>O$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Syst. No. 2479.

3.4-Benzo-thiophen-dihydrid-(2.5), o-Xylylensulfid, Thiophthalan $C_8H_8S = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>S$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von o-Xylylendibromid (Bd. V, S. 366) mit einem großen Überschuß einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kaliumsulfid (LESER, *B.* **17**, 1824), neben Di-o-xylylen-disulfid $C_6H_4<{CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot S \cdot CH_2}>C_6H_4$ (Syst. No. 2676) (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 184, 188); man destilliert das o-Xylylensulfid mit Wasserdampf ab (L.; AU., BRÜ.). — Farbloses Öl, das unter 14 mm Druck bei 108° unzersetzt destillierbar ist und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei 26° schmelzen (v. BRAUN, *B.* **58** [1925], 2166). D_4^{26}: 1,143 (v. BRAUN). Wird durch Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure zu o-Xylylensulfon (s. u.) oxydiert (AU., BRÜ.). Spaltet beim starken Erhitzen Schwefelwasserstoff ab (AU., BRÜ.). Reagiert mit Mercurichlorid unter Bildung einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung $C_{16}H_{16}Cl_2S_2Hg$ (HJELT, *B.* **22**, 2904).

o-Xylylensulfon, Thiophthalan-S-dioxyd $C_8H_8O_2S = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>SO_2$. *B.* Durch Oxydation von o-Xylylensulfid (s. o.) mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 188). — Prismen (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, siedendem Wasser; schwerer löslich in Äther. Beständig gegen Alkalien und konz. Schwefelsäure.

Methyl-o-xylylen-sulfoniumjodid, Thiophthalanjodmethylat $C_9H_{11}IS = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>S(CH_3)I$. *B.* Aus o-Xylylensulfid (s. o.), in Äther gelöst, und Methyljodid (HJELT, *B.* **22**, 2904). — Weiß; F: 175° (v. BRAUN, *B.* **58** [1925], 2167).

3. Stammkerne $C_9H_{10}O$.

1. ***Benzyläthylenoxyd, γ-Phenyl-propylenoxyd*** $C_9H_{10}O = H_2C\underset{O}{—}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man führt Allylbenzol (β-Propenyl-benzol, Bd. V, S. 484) durch Behandlung mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Gegenwart von wäßr. Äther in (nicht näher beschriebenes) γ-Jod-β-oxy-α-phenyl-propan $CH_2I \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ über und schüttelt dieses 1—2 Tage mit gepulvertem Ätzkali (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1596). Aus γ-Chlor-β-oxy-α-phenyl-propan (Bd. VI, S. 503) und wäßriger heißer Kalilauge (F., T., *Bl.* [4] **1**, 1230). — Kp_{15}: 94—98° (F., T., *C. r.* **140**, 1596). — Geht bei der Destillation unter normalem Druck oder bei der Einw. von Natriumdisulfit zum Teil in Hydrozimtaldehyd (Bd. VII, S. 304) über (F., T., *C. r.* **141**, 662).

2. ***α-Methyl-α-phenyl-äthylenoxyd, β-Phenyl-propylenoxyd*** $C_9H_{10}O$ = $H_2C\underset{O}{—}C(CH_3)\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (KLAGES, *B.* **38**, 1970). — *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propan $ClCH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 507) durch Erwärmen mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] **10**, 191) oder mit konz. Natronlauge am Rückflußkühler auf 120° (RIEDEL, D. R. P. 199148; *C.* **1908** II, 122) oder durch 1/4-stdg. Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (KLAGES, *B.* **38**, 1970) oder neben anderen Produkten durch Behandlung mit Natrium in äther. Lösung (T., *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] **10**, 191). Aus α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propan (Bd. VI, S. 507) durch Schütteln in Äther mit gepulvertem Ätzkali (T., *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] **10**, 191) oder beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (T., *A. ch.* [8] **10**, 191). — Dünnflüssiges, in der Wärme stechend riechendes Öl, das an der Luft langsam verharzt (K.). Kp_{15}: 84—86° (T., *C. r.* **140**, 1459), Kp_{17}: 85—88° (K.), Kp_{33}: 93° (R.). D^0: 1,043 (T., *A. ch.* [8] **10**, 192), D^{26}: 1,024 (T., *A. ch.* [8] **10**, 192); D_4[illegible]: 1,037 (K.). n_D[illegible]: 1,5207 (K.); n_D^{26}: 1,5161 (T., *A. ch.* [8] **10**, 192). — Lagert sich bei der Destillation unter normalem Druck (bei 190—200°), sowie unter dem Einfluß von Schwefeldioxyd (T., *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] **10**, 192, 346), Natriumdisulfit oder verd. Säuren (T., *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] **10**, 192, 346; K.) in Hydratropaaldehyd (Bd. VII, S. 305) um. Reaktion mit Jodwasserstoffsäure: T., *A. ch.* [8] **10**, 192. Liefert mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak Methyl-aminomethyl-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 640) und als Hauptprodukt Bis-[β-oxy-β-phenyl-propyl]-amin (Bd. XIII, S. 641) (POULENC frères, D. R. P. 203082; *C.* **1908** II, 1706). Gibt mit Methylamin in 30%iger Benzollösung beim Erhitzen unter Druck auf 125° Methyl-methylaminomethyl-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 640), ähnlich mit Dimethylamin Methyl-dimethylaminomethyl-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 641) (R.). Geht bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in α-Oxy-α.β-diphenyl-propan (Bd. VI, S. 687) über (T., *C. r.* **140**, 1460; *A. ch.* [8] **10**, 192).

3. ***α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd, α-Phenyl-propylenoxyd*** $C_9H_{10}O$ = $C_6H_5\cdot HC\underset{O}{—}CH\cdot CH_3$. Über die Anzahl der theoretisch möglichen Stereoisomeren vgl. die bei Ephedrin und Pseudoephedrin Bd. XIII, S. 636 gemachten Angaben.

a) α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd aus l-Ephedrin. *B.* Bei der Destillation des N-Methyl-[l-ephedrin]-hydroxymethylats (Bd. XIII, S. 638) (RABE, *B.* **44** [1911], 826), neben Trimethylamin (MILLER, *Ar.* **240**, 495) und Propiophenon (Bd. VII, S. 300) (E. SCHMIDT, *Ar.* **249** [1911], 309). — Kp: 201—207° (korr.) (R.). Flüchtig mit Wasserdampf (R.). Rechtsdrehend (R.). Beim Erhitzen in alkoh. Lösung mit wäßr. Methylamin im geschlossenen Rohr im Wasserbad wird Methylamin angelagert (R.).

b) α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd aus d-Pseudoephedrin. *B.* Bei der Destillation von N-Methyl-[d-pseudoephedrin]-hydroxymethylat (Bd. XIII, S. 638) (RABE, *B.* **44** [1911], 826), neben Trimethylamin (EMDE, *Ar.* **244**, 251). — Kp: 197—199° (R.). Der Geruch erinnert an Dill und Estragon (R.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (R.).

c) Inaktives α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd aus α-Phenyl-α-propylen. *B.* Man führt α-Phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 481) durch Behandlung mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Gegenwart von wäßr. Äther in β-Jod-α-oxy-α-phenyl-propan $CH_3\cdot CHI\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 503) über und schüttelt dieses 1—2 Tage mit gepulvertem Ätzkali (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1597). — Kp_{15}: 90—95°; D^0: 1,028 (F., T., *C. r.* **140**, 1597). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (bei 203—208°) in Phenylaceton (Bd. VII, S. 303) über (F., T., *C. r.* **141**, 663).

4. ***α.β-Benzo-γ-pyran-α'.β'-dihydrid, Chroman*** $C_9H_{10}O$ = $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\\ \diagdown O\text{———}CH_2\end{matrix}$. Die vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. *B.* Durch Erwärmen von γ-Chlor-α-[2-oxy-phenyl]-propan $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 499) mit verd. Alkali auf dem Wasserbad (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 855).

(Schema: Benzolring mit 5, 6, 7, 8; CH_2 (4), $_3CH_2$, $_2CH_2$, O (1))

Durch Erhitzen von γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 928) mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf 150° (SEMMLER, *B.* **39**, 2856). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{749}: 214—215° (v. B., ST.); Kp_8: 93,5° (SE.). Flüchtig mit Wasserdampf (v. B., ST.). D^{20}: 1,0587 (SE.). Etwas löslich in heißem Wasser; mischbar mit organischen Solvenzien (v. B., ST.). n_D: 1,54437 (SE.). — Läßt man auf Chroman Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis, so erhält man 6-Benzoyl-chroman (Syst. No. 2467) (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3668 Anm.). Auf ähnlichem Wege läßt sich mit Veratroylchlorid (Bd. X, S. 397) 6-Veratroyl-chroman (Syst. No. 2535) herstellen (v. K., L., M., *B.* **40**, 3668).

5. *β.γ-Benzo-α-pyran-α'.β'-dihydrid, Isochroman* $C_9H_{10}O$ $= C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot O\end{matrix}$. Die vom Namen „Isochroman" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

6. *5-Methyl-cumaran*[1] $C_9H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-[2-brom-4-methyl-phenyl]-äther $CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (Bd. VI, S. 406) durch Natrium in absol. Äther (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2877). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 210—211°. D^{19}: 1,042. n_D^{19}: 1,5385.

4. Stammkerne $C_{10}H_{12}O$.

1. *α.α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenoxyd* $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot HC\underset{O}{—}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Anlagerung von unterjodiger Säure an β-Methyl-α-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 489) mit Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol und Abspaltung von HI aus dem entstehenden Jodhydrin in Äther durch konzentrierte wäßrige Silbernitratlösung, neben anderen Produkten (TIFFENEAU, *C. r.* **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 365). — Kp_{760}: 196—197° (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **172** [1921], 388; *Bl.* [4] **29**, 817, 819).

2. *2-Methyl-chroman*[2] $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ O — CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-butan $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 943) durch Erhitzen mit alkoh. Salzsäure oder Sättigen der alkoholischen, etwas Zinkchlorid enthaltenden Lösung mit Bromwasserstoff (STOERMER, SCHÄFFER, *B.* **36**, 2872). Bei 24-stdg. Kochen von 50 g 2-Oxy-benzylaceton bezw. 2-Oxy-2-methyl-chroman (Bd. VIII, S. 116), gelöst in 500 ccm Alkohol, mit 150 g Zinkstaub und 200 ccm rauchender Salzsäure (HARRIES, BUSSE, *B.* **28**, 502). — Pfefferminzartig und cumarinartig riechendes Öl. Kp_{762}: 223—226° (H., B.), Kp: 223° (ST., SCH.). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (H., B.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (H., B.).

3. *3.6-Dimethyl-cumaran*[1] $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Dimethyl-cumaran-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2576) bei der Destillation mit $1^1/_2$ Tln. Natronkalk im Vakuum (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 53). — Öl. Kp: 222°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

4. *5.7-Dimethyl-cumaran*[1] $C_{10}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-4-[β-brom-äthoxy]-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 489) mit Natrium in Äther (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2877). — Durchdringend aromatisch riechendes Öl. D^{19}: 1,029. n_D^{19}: 1,5340. Gibt mit konz. Schwefelsäure und wenig Eisenchlorid eine orangerote Färbung.

5. *1.1-Dimethyl-phthalan* $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ C(CH_3)_2\end{matrix}>O$. *B.* Man setzt Phthalid (Syst. No. 2463) mit überschüssigem Methylmagnesiumbromid um und zerlegt das Reaktionsprodukt, ohne die Temperatur niedrig zu halten (LUDWIG, *B.* **40**, 3063). Durch Destillation von $1^1.2^1$-Dioxy-1-methyl-2-isopropyl-benzol $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (Bd. VI, S. 944) unter gewöhnlichem Druck (L.). — Aromatisch nach Terpenen riechendes Öl. Kp: ca. 200°.

6. *1.3-Dimethyl-phthalan* $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\\ CH(CH_3)\end{matrix}>O$. *B.* Aus $1^1.2^1$-Dioxy-1.2-diäthyl-benzol $C_6H_4[CH(OH)\cdot CH_3]_2$ (Bd. VI, S. 947) bei der Destillation im Vakuum oder beim Kochen mit Wasser und etwas Salzsäure (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 987). — Hellgelbes Öl. Besitzt einen charakteristischen Geruch. Kp_{50}: 122°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser. Verharzt mit konz. Schwefelsäure.

5. α-Methyl-α'-phenyl-tetramethylenoxyd, 2-Methyl-5-phenyl-furan-tetrahydrid, 2-Methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran $C_{11}H_{14}O$ =

$\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von 2-Methyl-5-phenyl-furan (S. 67); man übersäuert mit verd. Schwefelsäure, schüttelt mit Äther aus, verdunstet den Äther und unterwirft das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation, zuletzt über Natrium (PAAL, *B.* **17**, 2760). — Öl. Kp: 230°. Unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalien; in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.

x-Brom-[2-methyl-5-phenyl-furan-tetrabromid] $C_{11}H_9OBr_5$. *B.* Durch Eintragen von 2-Methyl-5-phenyl-furan (S. 67) in gekühltes Brom (PAAL, *B.* **17**, 2760). — Blättchen mit bronzefarbigem Metallglanz. Schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 208—210°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

6. Stammkerne $C_{12}H_{16}O$.

1. ***α.α.β- oder α.β.β-Trimethyl-α'-phenyl-trimethylenoxyd*** $C_{12}H_{16}O$ = $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$ (HC und $C(CH_3)_2$ durch O verbunden) oder $C_6H_5 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (HC und CH durch O verbunden). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** I, 342). — *B.* Aus Benzaldehyd und Trimethyläthylen (Bd. I, S. 211) durch Belichtung (P., CH.). — Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 230° bis 232° unter teilweiser Zersetzung, bleibt bis —20° flüssig, erstarrt bei —50° zu einer glasartigen, durchsichtigen Masse (P., CH.). D_4^0: 0,9855; $D_4^{15,3}$: 0,9731; $D_4^{99,5}$: 0,9047; n_D: 1,50710 (PATERNÒ, TRAETTA-MOSCA, *G.* **39** I, 452). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler oder im Einschmelzrohr bei etwa 300° zum größten Teil in Benzaldehyd und Trimethyläthylen (P., CH.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Benzoesäure (P., CH.).

2. ***2-Propyl-chroman***[1] $C_{12}H_{16}O = C_6H_4 \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop O — CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3}$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 10 g γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-hexan bezw. 2-Oxy-2-propyl-chroman (Bd. VIII, S. 126), gelöst in Alkohol mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure (HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 377). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 254—257°. D: 0,9946. Leicht löslich in heißem Wasser und anderen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalien. Gibt mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung.

3. ***1.1-Diäthyl-phthalan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_4 \langle {CH_2 \atop C(C_2H_5)_2} \rangle O$. *B.* Durch Lösen von $1^1.2^1$-Dioxy-1-methyl-2-[2^1-äthо-propyl]-benzol (Bd. VI, S. 950) in konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Wasser (LUDWIG, *B.* **40**, 3063). — Öl von aromatischem Geruch.

4. ***1.3-Diäthyl-phthalan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_4 \langle {CH(C_2H_5) \atop CH(C_2H_5)} \rangle O$. *B.* Bei der Destillation von $1^1.2^1$-Dioxy-1.2-dipropyl-benzol $C_6H_4[CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2$ (Bd. VI, S. 950) im Vakuum (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 988). — Öl. Kp_{50}: 137°. Erstarrt nicht bei —25°.

7. α.α.β.α'-Tetramethyl-α'-phenyl-trimethylenoxyd $C_{13}H_{18}O$ =

$C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$ (durch O verbunden) oder **α.β.β.α'-Tetramethyl-α-phenyl-trimethylenoxyd** $C_{13}H_{18}O = CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (HC und $C(CH_3)$ durch O verbunden). *B.* Durch Belichtung eines Gemisches von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und Trimethyl-äthylen (Bd. I, S. 211) (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** I, 353). — Flüssigkeit, die bei —10° viscos, bei —30° pastenartig wird (P., CH.). Kp: 232—233° (P., CH.). D_4^0: 0,9792; $D_4^{17,4}$: 0,9686; D_4^{100}: 0,9003 (PATERNÒ, TRAETTA-MOSCA, *G.* **39** I, 453). Mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln (P., CH.). n_D: 1,50710 (P., T.-M.).

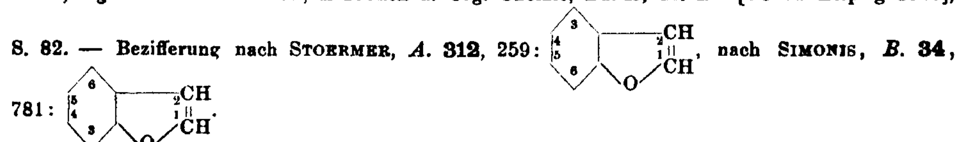
F. Stammkerne $C_nH_{2n-10}O$.

1. 2.3-Benzo-furan, Cumaron $C_8H_6O = C_6H_4 \langle {CH \atop O} \rangle CH$.

Die vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert[2]).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.

[2]) Vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch d. Org. Chemie, Bd. II, Tl. III [Berlin-Leipzig 1920], S. 82. — Bezifferung nach STOERMER, *A.* **312**, 259: [Formel], nach SIMONIS, *B.* **34**, 781: [Formel].



Vorkommen und Bildung. Cumaron entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle und findet sich in den zwischen 168 und 175° siedenden Anteilen des Steinkohlenteeröls (KRAEMER, SPILKER, *B.* **23**, 78). Bildet sich auch bei der trocknen Destillation von Braunkohle und findet sich daher im Braunkohlenteeröl (SCHULTZ, WÜRTH, *C.* **1905** I, 1444). — Cumaron entsteht synthetisch durch Erhitzen von Phenoxyacetaldehyd (Bd. VI, S. 151) mit einer 33°/₀igen Lösung von Zinkchlorid in Eisessig zum Sieden, neben polymeren Verbindungen (STOERMER, *B.* **30**, 1703; *A.* **312**, 261). Aus Phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 151) beim Eintragen in schmelzende wasserfreie Oxalsäure, neben polymeren Verbindungen (ST., *A.* **312**, 262). Beim Erwärmen von β-Chlor-2-oxy-styrol $CHCl:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 560) mit Kalilauge zum Sieden (KOMPPA, *B.* **26**, 2971). Man erhitzt 1 Tl. 2-Formyl-phenoxyessigsäure $OCH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. VIII, S. 45) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 4—5 Tln. wasserfreiem Natriumacetat rasch zum Sieden und kocht ca. 3 Stdn. (RÖSSING, *B.* **17**, 3000). — Cumaron entsteht auch beim Kochen von Cumarondibromid (S. 50) mit Wasser (FITTIG, EBERT, *A.* **226**, 354). Aus [Cumaranyl-(3)]-nitrit $C_6H_4<\overset{CH(O\cdot NO)}{O}>CH_2$ (S. 114) durch Erhitzen für sich, mit 10°/₀iger Salzsäure oder schon mit Wasser (ST., KÖNIG, *B.* **39**, 498). Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf [Cumaranyl-(2)]-urethan $C_6H_4<\overset{CH_2}{O}>CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2640) (ST., KÖ., *B.* **39**, 495). Aus 3-Amino-cumaran $C_6H_4<\overset{CH(NH_2)}{O}>CH_2$ (Syst. No. 2640) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 120—130° oder aus dessen Hydrochlorid durch trocknes Erhitzen oder durch Einw. von salpetriger Säure auf die schwach erwärmte wäßrige Lösung (ST., KÖ., *B.* **39**, 498). Bei der Einw. von Natriumhypochloritlösung auf Cumaran-carbonsäure-(2)-amid $C_6H_4<\overset{CH_2}{O}>CH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2576) (ST., KÖ., *B.* **39**, 496). — Aus 3-Brom-cumaron (S. 57) durch Behandlung mit Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung (KR., SP., *B.* **23**, 79). Beim Schmelzen von 2-Acetyl-cumaron (Syst. No. 2464) mit Ätzkali (ST., *B.* **30**, 1711). Beim Schmelzen von 2-Benzoyl-cumaron (Syst. No. 2468) oder von 2-p-Toluyl-cumaron (Syst. No. 2468) mit Ätzkali (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **29**, 238, 239). Bei der trocknen Destillation eines innigen Gemisches von Cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) und Kalk (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 168).

Darstellung. Zur Isolierung des Cumarons aus dem Steinkohlenteeröl werden die zwischen 168 und 175° siedenden Anteile, nachdem sie durch nacheinander erfolgendes Ausziehen mit Ätzalkalien und mit Mineralsäuren von Phenolen und Pyridinbasen befreit worden sind, mit Brom bei 0° geschüttelt; das entstandene Cumarondibromid (S. 50) wird durch Erhitzen mit alkoh. Kali in 3-Brom-cumaron (S. 57) übergeführt; dieses liefert beim Kochen mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung Cumaron (KRAEMER, SPILKER, *B.* **23**, 78). Die von sauren und basischen Bestandteilen befreiten zwischen 155° und 185° siedenden Anteile des Steinkohlenteeröls werden mit ca. 80°/₀iger Schwefelsäure durchgerührt und nach Entfernung der Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert; die entstandenen Polymerisationsprodukte von Cumaron und Inden bleiben hierbei als Harz zurück; man erhitzt das Harzgemisch langsam auf 300°, entfernt aus dem Destillat durch Schütteln mit Natronlauge o-Kresol und andere alkalilösliche Verbindungen und fraktioniert; die bei 168—172° übergehenden Anteile (bestehend aus Cumaron und Hydrinden) werden mit Pikrinsäure gesättigt, das sich ausscheidende Cumaronpikrat wird abgeschleudert und durch Wasserdampf zerlegt (KR., SP., *B.* **33**, 2261). Zur direkten Abscheidung des Cumarons aus dem Schwerbenzol (Solventnaphtha) durch Pikrinsäure s. Chem. Fabriks-Akt.-Ges., D. R. P. 53792; *Frdl.* **2**, 5. Die Trennung des Cumarons von Inden läßt sich durch Oxalsäurediäthylester bewirken, da dieser sich mit Inden, nicht aber mit Cumaron kondensiert (THIELE, *B.* **33**, 3400). Abscheidung von Cumaron aus Benzollösung durch Mercurisulfat: BOES, *C.* **1901** II, 1347.

Physikalische Eigenschaften. Farbloses, aromatisch riechendes Öl. Erstarrt noch nicht bei —18° (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 169). Kp_{758}: 170—171° (KR., SP., *B.* **23**, 79); $Kp_{752,6}$: 171—172° (korr.) (GENNARI, *G.* **24** I, 470); Kp_{760}: 173—175° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1201). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (FI., EB., *A.* **216**, 169) und Ätherdampf (KOMPPA). D_4^0: 1,0870; D_{15}^{15}: 1,0776; D_{25}^{25}: 1,0705 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1201); $D_4^{16,3}$: 1,09714 (GEN.). Unlöslich in Wasser und Alkalilauge (FI., EB., *A.* **216**, 169; KOMPPA). $n_\alpha^{16,3}$: 1,56259; $n_D^{16,3}$: 1,56897; $n_\gamma^{16,3}$: 1,60108; Mol.-Refraktion: GEN., *G.* **24** I, 470. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1243.

Chemisches Verhalten. Cumaron polymerisiert sich bei längerem Stehen (STOERMER, *A.* **312**, 269). Die Polymerisation geht weit langsamer als die des Indens vor sich (WEGER, BILLMANN, *B.* **36**, 642). Über die Polymerisation des Cumarons durch konz. Schwefelsäure s. S. 56. Cumaron bleibt beim Leiten seines Dampfes durch ein dunkelrot glühendes Rohr fast unzersetzt (KR., SP., *B.* **23**, 81). Es wird durch Kaliumpermanganat- oder Chlorkalklösung heftig angegriffen (KR., SP., *B.* **23**, 80). Verändert sich nicht beim Behandeln

in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (Fi., Eb., *A*. **216**, 169; **226**, 354). Liefert bei schnellem Aufgießen seiner siedenden absolut-alkoholischen Lösung auf Natrium Cumaran (S. 50) neben wenig 2-Äthyl-phenol (Bd. VI, S. 470) (Alexander, *B*. **25**, 2409). Cumaron wird durch Kochen mit wäßrigem oder alkoholischem Kali sowie durch schmelzendes Kali nicht verändert. Bei 24-stdg. Erhitzen von Cumaron mit alkoh. Kali im Autoklaven auf 200° erhält man 2-Oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 187), β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 906), 2-Äthyl-phenol (Bd. VI, S. 470), 2-Oxy-styrol(?) und ein Polymeres desselben(?) $(C_8H_8O)_x$ (S. 57), ferner Cumaran (S. 50) und andere Produkte (Stoermer, Kahlert, *B*. **34**, 1806; **35**, 1630). Durch Sättigen einer äther. Lösung von Cumaron mit Chlor wird Cumarondichlorid (S. 50) erhalten (Kr., Sp., *B*. **23**, 80). Durch Einw. von Chlor auf Cumaron in Schwefelkohlenstofflösung bei —15° und Destillation des Reaktionsproduktes entsteht ein Gemisch von 2- u. 3-Chlor-cumaron (Kp: 195—205°); durch Chlorierung ohne gute Kühlung und Destillation des Reaktionsproduktes wird 2.5-(?)-Dichlor-cumaron (S. 57) gebildet (St., *A*. **312**, 321). Einw. von Phosphorpentachlorid auf Cumaron: Dohme, *Am*. **13**, 31. Cumaron liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff Cumarondibromid (S. 50) (Fi., Eb., *A*. **216**, 169; vgl. Kr., Sp., *B*. **23**, 78). Cumaron reagiert mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erhitzen tritt in heftiger Reaktion völlige Verharzung ein (Kr., Sp., *B*. **23**, 80). Cumaron gibt bei Einw. von unterchloriger Säure 3 oder 2-Chlor-2 oder 3-oxy-cumaran (S. 114) (Boes, *C*. **1908** I, 1185). Wird von konz. Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in amorphe Produkte umgewandelt (Fi., Eb., *A*. **226**, 354). Einwirkung nitroser Gase (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, D: 1,3) auf Cumaron in Äther: Dennstedt, Ahrens, *B*. **28**, 1333. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,41) auf Cumaron in Eisessig entstehen 2-Nitro-cumaron, ein bei 85° schmelzendes x-Nitro-cumaron (S. 59) sowie 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) (St., Richter, *B*. **30**, 2094; St., *A*. **312**, 251; vgl. St., Kahlert, *B*. **35**, 1641). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf in Benzol gelöstes Cumaron entsteht das Paracumaron $(C_8H_6O)_4$ (F: 107—108°); daneben entsteht je nach der Menge des verwandten Lösungsmittels in wechselnden Mengen ein unlösliches und unschmelzbares schwefelhaltiges Produkt (Kr., Sp., *B*. **33**, 2257; **34**, 1887; St., *A*. **312**, 269). Die Polymerisation des unverdünnten Cumarons durch konz. Schwefelsäure führt bei sehr niedriger Temperatur zu α-Paracumaron $(C_8H_6O)_4$ (F: 230—240°) (s. u.), bei gewöhnlicher Temperatur zu β-Paracumaron $(C_8H_6O)_8$ (F: 120—130°) (s. u.) (St., *A*. **312**, 265). Auch durch Aluminiumchlorid kann die Polymerisation des Cumarons bewirkt werden (Heusler, *Z. Ang*. **9**, 319). Einw. von Mercurisulfat auf Cumaron: Boes, *C*. **1901** II, 1347. Beim Durchleiten eines Gemenges von Cumaron- und Benzoldämpfen durch ein schwach rotglühendes Rohr entsteht etwas Phenanthren (Bd. V, S. 667); ähnlich entsteht aus Cumaron und Naphthalin Chrysen (Bd. V, S. 718) (Kr., Sp., *B*. **23**, 84). Erhitzt man Cumaron mit Anilin in Gegenwart von geschmolzenem Chlorzink im geschlossenen Rohr auf 220°, so entstehen kleine Mengen eines Aminophenanthrens (gelbe Plättchen) (Bizzarri, *G*. **20**, 608).

Additionelle Verbindung von Cumaron mit Pikrinsäure.

$C_8H_6O + C_6H_3O_7N_3$. Darstellung aus Schwerbenzol: Chem. Fabriks-Akt.-Ges., D. R. P. 53792; *Frdl*. **2**, 5. — F: 102—103° (Kr., Sp., *B*. **23**, 3276).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Cumaron.

Dimeres Cumaron $(C_8H_6O)_2$. Das Molekulargewicht ist bestimmt. *B*. Entsteht in geringer Menge bei der Vakuumdestillation (bei 20 mm) des tetrameren Cumarons vom Schmelzpunkt 107—108° (s. u.) (Boes, *C*. **1902** I, 355). — Krystallinisch. F: 99°, Kp_{20}: 230° bis 240°. Gibt mit Schwefelsäure eine schön carminrote Lösung; indifferent gegen Alkalien und Salzsäure.

Tetrameres Cumaron vom Schmelzpunkt 107—108°, Paracumaron von Kraemer, Spilker $(C_8H_6O)_4$. Das Molekulargewicht ist nach Raoult bestimmt (Kraemer, Spilker, *B*. **33**, 2259). *B*. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf in Benzol gelöstes Cumaron, neben einem unlöslichen und unschmelzbaren schwefelhaltigen Produkt (Kr., Sp., *B*. **23**, 81; **33**, 2258; **34**, 1887; Stoermer, *A*. **312**, 268). — F: 107—108°; D^{19}: 1,25 (Kr., Sp., *B*. **33**, 2258). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol (Kr., Sp., *B*. **23**, 81). — Liefert beim Erhitzen auf 300—350° Cumaron, Phenol, etwas Äthylbenzol und andere Produkte (Kr., Sp., *B*. **33**, 2258; vgl. Kr., *B*. **36**, 645).

Tetrameres Cumaron vom Schmelzpunkt 230—240°, α-Paracumaron $(C_8H_6O)_4$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform und in Benzol bestimmt (Stoermer, *A*. **312**, 265). *B*. Aus Cumaron und konz. Schwefelsäure bei —18° (St., *A*. **312**, 264). — Weißes Pulver. F: 230—240°. Löslich in Benzol, Chloroform und Bromoform, ziemlich schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol.

Oktameres Cumaron, β-Paracumaron $(C_8H_6O)_8$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform und in Benzol bestimmt (Stoermer, *A*. **312**, 267). *B*. Aus Cumaron

und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (St., *A*. **312**, 267). — Weißes Pulver. F: 120—130°. Löslichkeit wie bei der α-Verbindung.

Verbindung $(C_8H_8O)_x$ (polymeres 2-Oxy-styrol?). *B*. Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Cumaron mit alkoh. Kali im Autoklaven auf 200° (Stoermer, Kahlert, *B*. **35**, 1631). — Zähflüssige gelbe Masse. Kp_3: 180—195°. Kaum löslich in Wasser. Gibt mit Phenylisocyanat oder mit Benzoylchlorid glasharte amorphe Produkte.

Substitutionsprodukte des Cumarons.

2-Chlor-cumaron[1]) $C_8H_5OCl = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{O}{}}>CCl$. *B*. Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des Lactons der 2-Oxy-phenylessigsäure (Syst. No. 2463) mit 3 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 120° (Stoermer, *A*. **313**, 85). → Öl. Kp: 203° (korr.) (St.). — Liefert beim 14-stdg. Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat im Autoklaven auf 180° neben anderen Produkten 2-Oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 187) (St.).

3-Chlor-cumaron[1]) $C_8H_5OCl = C_6H_4<\overset{CCl}{\underset{O}{}}>CH$. *B*. Man läßt auf Cumaranon (S. 118) Phosphorpentachlorid einwirken und destilliert das 3.3-Dichlor-cumaran (S. 50) enthaltende Reaktionsprodukt sofort unter gewöhnlichem Druck (St., *A*. **313**, 87). — Öl. Kp: 199—201°.

5-Chlor-cumaron[1]) C_8H_5OCl, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 5-Chlor-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 53) mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Ätzkali in alkoh.-wäßriger Lösung im Druckrohr auf 160°, neben 4-Chlor-2-formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 53) (St., *A*. **312**, 325). — Flüssigkeit. Kp: 215—217°. D^{16}: 1,262. n_D^{16}: 1,5778.

7-Chlor-cumaron[1]) C_8H_5OCl, s. nebenstehende Formel. Entsteht in geringer Menge aus (nicht näher beschriebenem) [2-Chlor-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal $C_6H_4Cl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ durch Einw. von entwässerter Oxalsäure (St., *A*. **312**, 327). — Flüssigkeit. Kp: 210—212°.

2.3-Dichlor-cumaron[1]) $C_8H_4OCl_2 = C_6H_4<\overset{CCl}{\underset{O}{}}>CCl$. *B*. Man behandelt das mit alkoh. Kali aus Cumarondichlorid entstandene Gemisch von 2- und 3-Chlor-cumaron (Kp: 195—205°) mit 2 At.-Gew. Chlor und destilliert das Additionsprodukt, wobei HCl abgespalten wird (St., *A*. **312**, 316). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 25—26°. Kp: 226—227°.

2.5-(?)-Dichlor-cumaron[1]) $C_8H_4OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Durch Einw. von Chlor auf Cumaron in Schwefelkohlenstofflösung ohne gute Kühlung und Destillation des Reaktionsproduktes (St., *A*. **312**, 322). — Weiße Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 72°; flüchtig mit Wasserdampf (St., *A*. **312**, 322). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali im Autoklaven 5(?)-Chlor-2-oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 189) (St., *A*. **313**, 88).

2.3.x-Trichlor-cumaron (?)[1]) $C_8H_3OCl_3(?) = C_6H_3Cl<\overset{CCl}{\underset{O}{}}>CCl(?)$. *B*. Man leitet Chlor in die äther. Lösung des aus Cumarondichlorid und alkoh. Kali entstehenden Gemisches von 2- und 3-Chlor-cumaron (Kp: 195—205°), bis freies Chlor vorhanden (St., *A*. **312**, 315, 320). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Siedet bei 258—260° ohne erhebliche Zersetzung.

2-Brom-cumaron[1]) $C_8H_5OBr = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{O}{}}>CBr$. *B*. Durch 5-stdg. Erwärmen von 4 g des Lactons der 2-Oxy-phenylessigsäure (Syst. No. 2463) mit 3,5 g Phosphoroxybromid auf 130° (Stoermer, Kahlert, *B*. **35**, 1635). Durch trockne Destillation von 2.3-Dibrom-cumaran (S. 50) (St., K.). Entsteht neben 3-Brom-cumaron, wenn man 28 g Cumarondibromid mit einer Lösung von 12 g Ätzkali in 60 g absol. Alkohol ohne besondere Vorsichtsmaßregeln übergießt (St., K.). — Fast farbloses Öl. Kp: 221—223°. Flüchtig mit Wasserdampf. D^{18}: 1,5403. n_D^{18}: 1,5986. Wird von konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung verharzt. — Durch 20-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 190—200° entsteht quantitativ 2-Oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 187). Liefert bei der Einw. nitroser Gase (aus konz. Salpetersäure und Natriumnitrit) 2-Nitro-cumaron (S. 59).

3-Brom-cumaron[1]) $C_8H_5OBr = C_6H_4<\overset{CBr}{\underset{O}{}}>CH$. *B*. Durch allmähliches Eintragen von 28 g Cumarondibromid in eine gekühlte Lösung von 12 g Ätzkali in 60 g absol. Alkohol und 2-stdg. Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad (Stoermer, Kahlert, *B*. **35**, 1636; vgl. Fittig, Ebert, *A*. **226**, 354; Kraemer, Spilker, *B*. **23**, 79). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 39° (Kr., Sp.), 38—39° (St., K.). Kp: 219—220° (Kr., Sp.; St., K.).

---

[1]) **Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.**

Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (F., E.). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln; unlöslich in Wasser und verd. Alkalien (KR., SP.; F., E.). — Liefert beim Kochen in verd. alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam Cumaron (KR., SP.). Liefert in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 At.-Gew. Brom 2.3-Dibrom-cumaron (s. u.), mit überschüssigem Brom 2.3.7(?)-Tribrom-cumaron (s. u.) (ST., *A.* **312**, 314; SIMONIS, *B.* **34**, 783). Beim Erhitzen mit alkoh. Kali im Druckrohr auf 190—200° entstehen 2-Oxy- und 2-Äthoxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 187 bezw. 188), neben anderen Produkten (ST., K.). Liefert bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus konz. Salpetersäure und Natriumnitrit) 3-Brom-2-nitro-cumaron (S. 59) (ST., K.; vgl. ST., *B.* **42**, 200 Anm. 1). Färbt sich mit kalter konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot (SI.).

5-Brom-cumaron[1]) C_8H_5OBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 10 g 5-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54), 4,7 g Chloressigsäure und 6,8 g KOH, gelöst in 8 g Wasser und 14 g Alkohol, 12 Stdn. im Druckrohr auf 180° und destilliert dann mit Wasserdampf (STOERMER, *A.* **312**, 323). Durch Destillieren von 5-Brom-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) mit Kalk (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1966). — Erstarrt im Kältegemisch. F: 8° (SI., W.), 6—7° (ST.). Kp: 226°; D^{15}: 1,593; n_D^{15}: 1,6084 (ST.).

2.3-Dibrom-cumaron[1]) $C_8H_4OBr_2 = C_6H_4<{CBr \atop O}>CBr$. *B.* Aus 3-Brom-cumaron (S. 57) in Schwefelkohlenstofflösung durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom (STOERMER, *A.* **312**, 314; SIMONIS, *B.* **34**, 782). — F: 27° (ST.), 25—26° (SI.). Kp: 269—270° (ST.). Färbt sich mit warmer konzentrierter Schwefelsäure schwach violett (SI.). — Durch Einw. von Brom entsteht 2.3.7(?)-Tribrom-cumaron (s. u.) (ST.; vgl. SI.). Liefert mit konz. Salpetersäure 2.3-Dibrom-x-nitro-cumaron (S. 59) (ST.).

2.5- oder 3.5-Dibrom-cumaron[1]) $C_8H_4OBr_2$, Formel I oder II. *B.* Durch kurzes Kochen von 2.3.5-Tribrom-cumaran (S. 50) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1967; vgl. STOERMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1633). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78,5°. Löslich in den meisten organischen Mitteln; unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien (SI., W.). Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure violett (SI., W.). Liefert beim längeren Stehen in Schwefelkohlenstoff mit Brom 2.3.5-Tribrom-cumaron (s. u.) (SI., *B.* **34**, 783).

5.7-Dibrom-cumaron[1]) $C_8H_4OBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1962; vgl. auch FRIES, MOSKOPP, *A.* **372** [1910], 196. — *B.* Durch Destillieren von 5.7-Dibrom-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) (SI., W., *B.* **33**, 424). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57,5°; Kp: 278—280°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; unlöslich in Wasser und Alkalien (SI., W., *B.* **33**, 424). — Gibt beim 24-stdg. Stehen mit Brom in Schwefelkohlenstoff 2.3.5.7-Tetrabrom-cumaran (S. 50) (SI., W., *B.* **33**, 424).

2.3.5-Tribrom-cumaron[1]) $C_8H_3OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 14-tägigem Stehen des Dibromcumarons vom Schmelzpunkt 78,5° (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstofflösung (SIMONIS, *B.* **34**, 783). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 115°. Schwer löslich in absol. Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion.

2.3.7(?)-Tribrom-cumaron[1]) $C_8H_3OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-cumaron (S. 57) oder 2.3-Dibrom-cumaron (s. o.) und überschüssigem Brom (STOERMER, *A.* **312**, 314; vgl. SIMONIS, *B.* **34**, 783). Durch Einw. von Brom auf in Wasser gelöstes oder in Äther suspendiertes cumarilsaures Kalium (Syst. No. 2577) (ST., CALOV, *B.* **34**, 772). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 85° (ST.), 84—85° (ST., CA.). Kp: 315—320° (ST.).

2.5.7- oder 3.5.7-Tribrom-cumaron[1]) $C_8H_3OBr_3$, Formel III oder IV. *B.* Durch kurzes Kochen von 2.3.5.7-Tetrabrom-cumaran (S. 50) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1965; vgl. dazu STOERMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1633). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°; löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (SI., W.). Liefert bei längerer Einw. von Brom auf die Lösung in Schwefelkohlenstoff 2.3.5.7-Tetrabrom-cumaron (s. u.) (SI., *B.* **34**, 783).

2.3.5.7-Tetrabrom-cumaron[1]) $C_8H_2OBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längere Einw. von Brom auf das Tribromcumaron vom Schmelzpunkt 119° (s. o.) in Schwefelkohlenstoff (SIMONIS, *B.* **34**, 783). — Nadeln. F: 134°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

2-Nitro-cumaron [1]) $C_8H_5O_3N = C_6H_4{<}_{O}^{CH}{>}C\cdot NO_2$. *B.* Neben x-Nitro-cumaron (s. u.) und 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,41) auf Cumaron in Eisessig (STOERMER, RICHTER, *B.* **30**, 2094; ST., *A.* **312**, 251; vgl. ST., KAHLERT, *B.* **35**, 1641). Durch Einw. nitroser Gase (aus konz. Salpetersäure und Natriumnitrit) auf trocknes 2-Brom-cumaron (S. 57) (ST., K., *B.* **35**, 1638). — Fast weiße Nadeln. F: 134° (ST., R.; ST., K.). Färbt sich am Licht langsam gelb (ST., K.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, mäßig löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Ligroin (ST., K.). — Bei der Einw. von Zinn und konz. Salzsäure entsteht quantitativ 2-Oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 187) (ST., K., *B.* **35**, 1643). Durch Kochen mit wäßr. Alkalien bildet sich Salicylsäure (ST., K., *B.* **35**, 1641, 1643). Beim mehrstündigen Stehen einer alkoh. Suspension des 2-Nitro-cumarons mit Natriumäthylatlösung bei gewöhnlicher Temperatur wird hauptsächlich Oximino-cumaranon $C_6H_4{<}_{O}^{CO}{>}C{:}N\cdot OH$ (Syst. No. 2479) erhalten (ST., K., *B.* **35**, 1643).

x-Nitro-cumaron $C_8H_5O_3N = C_8H_5O\cdot NO_2$. *B.* Neben 2-Nitro-cumaron (s. o.) und 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,41) auf Cumaron (STOERMER, RICHTER, *B.* **30**, 2094). — Gelbe Nadeln. F: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2 oder 3-Chlor-x-nitro-cumaron $C_8H_4O_3NCl = C_8H_4ClO\cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen des bei der Einw. von alkoh. Kali auf Cumarondichlorid (S. 50) entstehenden Gemisches von 2- und 3-Chlor-cumaron (vgl. STOERMER, *A.* **312**, 318, 320) in Salpetersäure (D: 1,41) (STOERMER, RICHTER, *B.* **30**, 2096). — Gelbe Nadeln. F: 147°.

3-Brom-2-nitro-cumaron [1]) $C_8H_4O_3NBr = C_6H_4{<}_{O}^{CBr}{>}C\cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen von 3-Brom-cumaron (S. 57) in Salpetersäure (D: 1,41) und schwaches Erwärmen (STOERMER, RICHTER, *B.* **30**, 2096). Durch Einw. nitroser Gase (aus konz. Salpetersäure und Natriumnitrit) auf trocknes 3-Brom-cumaron (ST., KAHLERT, *B.* **35**, 1639). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 132°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (ST., K.). — Läßt sich durch Einw. von Dialkylaminen in 2-Nitro-3-dialkylamino-cumarone überführen (ST., *B.* **42**, 200 Anm. 1; ST., Privatmitteilung).

2.3-Dibrom-x-nitro-cumaron [1]) $C_8H_3O_3NBr_2 = C_8H_3Br_2O\cdot NO_2$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-cumaron (S. 58) und konz. Salpetersäure (ST., *A.* **312**, 315). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

Schwefelanalogon des Cumarons und seine Derivate.

2.3-Benzo-thiophen, Thionaphthen $C_8H_6S = C_6H_4{<}_{S}^{CH}{>}CH$. Bezifferung der vom Namen „Thionaphthen" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — *V.* und *B.* Entsteht bei der Destillation von Braunkohle und findet sich daher im Braunkohlenteer (BOES, *C.* **1902** II, 804). — Man diazotiert ω-Chlor-2-amino-styrol (Bd. XII, S. 1187), trägt die erhaltene Diazoverbindung unter Kühlung in eine wäßr. Lösung von xanthogensaurem Kalium ein und erwärmt allmählich auf dem Wasserbade; das gebildete Öl kocht man mehrere Stunden mit alkoh. Kali auf dem Wasserbad; man destilliert nach Verdampfen des Alkohols mit Wasserdampf und fällt aus dem Destillat das Thionaphthen als Pikrat (GATTERMANN, LOCKHART, *B.* **26**, 2808; KOMPPA, *C.* **1897** II, 270). Aus 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) oder dem Natriumsalz der 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614), gelöst in 10—15 Tln. Eisessig, bei 2-stdg. Kochen mit Zinkstaub unter Zusatz kleiner Mengen Salzsäure (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* **41**, 231). Aus Thionaphthenchinon (Syst. No. 2479) in Eisessig mit Zinkstaub in der Wärme oder nach Zusatz von verd. Mineralsäure (B., FR., KOE., *B.* **41**, 236). — Blättchen von naphthalinartigem Geruch. F: 30° (KOM., *C.* **1897** II, 270), 30—31° (GA., LO.), 32° (B., FR., KOE.). Kp: 220—221° (KOM., *C.* **1897** II, 270), 221—222° (B., FR., KOE.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., FR., KOE.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in konzentrierter und schwach rauchender Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen verschwindet (GA., LO.; B., FR., KOE.). — Addiert Brom nicht, wird von demselben vielmehr substituiert unter Bildung von 2(?).3(?)-Dibrom- und 2(?).3(?).x-Tribrom-thionaphthen (S. 60) (KOM., *C.* **1897** II, 270; vgl. KOM., *J. pr.* [2] **122** [1929], 329). Gibt bei der Nitrierung in Eisessig 3-Nitro-thionaphthen (S. 60) (KOM., *C.* **1897** II, 270; *J. pr.* [2] **122**, 323; FRIES, HEMMECKE, *A.* **470** [1929], 1, 6). Liefert beim Kochen mit Mercuriacetat in essigsaurer oder alkoholischer Lösung eine schwerlösliche, in Blättchen krystallisierende, quecksilberhaltige Verbindung (B., FR., KOE.). — **Verbindung mit Pikrinsäure** $C_8H_6S + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (GA., LO.), 148,8—149° (KOM., *C.* **1897** II, 270).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

Hexachlorthionaphthen $C_8Cl_6S = C_6Cl_4<\overset{CCl}{\underset{S}{}}>CCl$. *B.* Durch 13-stdg. Erhitzen von Styroldibromid (Bd. V, S. 356) mit Thionylchlorid und Sulfurylchlorid bei 270° (BARGER, EWINS, *Soc.* **93**, 2088). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 158°.

2(?).3(?)-Dibrom-thionaphthen $C_8H_4Br_2S = C_6H_4<\overset{CBr}{\underset{S}{}}>CBr(?)$. *B.* Aus Thionaphthen und Bromwasser; als Nebenprodukt entsteht zuweilen 2(?).3(?).x-Tribrom-thionaphthen (s. u.) (KOMPPA, *C.* **1897** II, 270; vgl. K., *J. pr.* [2] **122** [1929], 329). — Nadeln. F: 57,5° (K., *J. pr.* [2] **122**, 329).

2(?).3(?).x-Tribrom-thionaphthen $C_8H_3Br_3S = C_6H_3Br<\overset{CBr}{\underset{S}{}}>CBr(?)$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 123°; sehr wenig löslich in Alkohol (K., *C.* **1897** II, 270).

3-Nitro-thionaphthen $C_8H_5O_2NS = C_6H_4<\overset{C(NO_2)}{\underset{S}{}}>CH$. *B.* Aus Thionaphthen durch Nitrierung in Eisessiglösung (K., *C.* **1897** II, 270; vgl. K., *J. pr.* [2] **122** [1929], 323; FRIES, HEMMECKE, *A.* **470** [1929], 6). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (K., *J. pr.* [2] **122**, 323), 81° (F., H.).

2. Stammkerne C_9H_8O.

1. ***α.β-Benzo-γ-pyran, Benzopyran schlechthin, 1.4-Chromen*** $C_9H_8O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ \| \\ O\text{—}CH\end{matrix}$. Die von den Namen „Benzopyran" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

2. ***α'.β'-Benzo-α-pyran, 1.2-Chromen*** $C_9H_8O = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ | \\ O\text{—}CH_2\end{matrix}$ Die vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

3. ***β.γ-Benzo-α-pyran, Isochromen*** $C_9H_8O = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ | \\ CH_2\cdot O\end{matrix}$. Die vom Namen „Isochromen" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

4. ***2-Methyl-cumaron***[1] $C_9H_8O = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{O}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 5 g α-Phenoxy-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 151) mit 10 ccm stark gekühlter 88%iger Schwefelsäure und unterwirft die entstandenen polymeren 2-Methyl-cumarone der trocknen Destillation (STOERMER, *A.* **312**, 272). — Flüssig. Kp: 189—191°; D^{14}: 1,0505; n_D^{14}: 1,5495. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure beim Erwärmen blutrot.

5. ***3-Methyl-cumaron***[1] $C_9H_8O = C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{\underset{O}{}}>CH$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 3-Methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) (HANTZSCH, *B.* **19**, 1294). Bei der trocknen Destillation eines Gemisches des Kaliumsalzes der 3-Methyl-cumaron-carbonsäure-(2) mit Ätzkalk (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 832). Bei allmählichem Eintragen von Phenoxyaceton (Bd. VI, S. 151) in konz. Schwefelsäure unter Kühlung, neben dem hexameren 3-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$ (s. u.) (STOERMER, *B.* **28**, 1254; *A.* **312**, 274). — Flüssig. Kp: 188—189° (H.), 193—194° (ST.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (H.). D^{11}: 1,0596 (ST.) Unlöslich in Wasser und Alkalien (P., SI.). n_D^{16}: 1,5535 (ST.). Die rotgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot (P., SI.; ST.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 79—80° (ST., *A.* **312**, 275).

Tetrameres 3-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_4$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (STOERMER, *A.* **312**, 276). — *B.* Bei längerer Einw. kalter, konzentrierter Schwefelsäure auf 3-Methyl-cumaron (ST., *A.* **312**, 276). — Weißlichgelbes Pulver. Schmilzt gegen 200° (ST.). Schwerer löslich in Alkohol und Äther als das hexamere 3-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$ (s. u.) (ST.). Gibt bei der trocknen Destillation Phenol und monomeres 3-Methyl-cumaron (ST.; ST., BOES, *B.* **33**, 3019).

Hexameres 3-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (STOERMER, *A.* **312**, 275). — *B.* Entsteht neben dem monomeren

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

3-Methyl-cumaron beim allmählichen Eintragen von Phenoxyaceton (Bd. VI, S. 151) in kalte konzentrierte Schwefelsäure (St., *A.* **312**, 275). — Amorph. Schmilzt in heißem Wasser (St.). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform (St.). Bei der trocknen Destillation entstehen Phenol und monomeres 3-Methyl-cumaron (St.; St., Boes, *B.* **33**, 3018).

6. ***5-Methyl-cumaron***[1]) C_9H_8O, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben hexamerem 5-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$ (s. u.) aus p-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 396) beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure (Stoermer, *A.* **312**, 278) sowie beim Kochen mit Eisessig und Zinkchlorid (St., *B.* **30**, 1706; *A.* **312**, 278). Durch trockne Destillation des hexameren 5-Methylcumarons (St., *A.* **312**, 278). — Öl von kohlenwasserstoffähnlichem Geruch. Kp: 197—199°. D^{15}: 1,0467. n_D^{15}: 1,5470. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure weinrot bis rotbraun. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 73°.

Hexameres 5-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (St., *A.* **312**, 280). — *B.* s. im Artikel 5-Methyl-cumaron. — Hellbraunes Pulver. Leicht löslich in Chloroform und Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig; zersetzt sich gegen 120° (St., *A.* **312**, 279).

7. ***6-Methyl-cumaron***[1]) C_9H_8O, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation eines Gemisches von 6-Methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) und Natronkalk (Stoermer, *B.* **30**, 1706; *A.* **312**, 282). Neben 4-Methyl-cumaron(?) und dem hexameren 6-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$ (s. u.), beim Erhitzen von m-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 378) mit Eisessig und Zinkchlorid oder mit wasserfreier Oxalsäure (St.). — Öl. Kp: 192—193°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure violettrot. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 67°.

Hexameres 6-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (St., *A.* **312**, 283). — *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des monomerem 6-Methyl-cumarons (s. o.) aus m-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal (St., *A.* **312**, 282). — Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer in Alkohol und Eisessig.

Oktameres 6-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_8$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (St., *A.* **312**, 283). — *B.* Aus 6-Methyl-cumaron mit konz. Schwefelsäure ohne Kühlung (St., *A.* **312**, 283). — Gelblichbraunes Pulver. Schmilzt bei etwa 130°. Löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

8. ***7-Methyl-cumaron***[1]) C_9H_8O, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Kresoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 354) mit Zinkchlorid und Eisessig oder mit wasserfreier Oxalsäure, neben dem hexameren 7-Methyl-cumaron (s. u.) (Stoermer, *B.* **30**, 1707; *A.* **312**, 284). Aus dem hexameren 7-Methyl-cumaron durch trockne Destillation (St., *A.* **312**, 284). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 190—191°. D^{19}: 1,0490. n_D^{19}: 1,5525. Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure rot. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 109°.

Hexameres 7-Methyl-cumaron $(C_9H_8O)_6$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (St., *A.* **312**, 285). — *B.* s. im Artikel 7-Methyl-cumaron. — Bräunliches Pulver. Schmilzt bei etwa 100° (St., *A.* **312**, 284).

3. Stammkerne $C_{10}H_{10}O$.

1. ***2-Phenyl-furan-dihydrid-(4.5), 2-Phenyl-4.5-dihydro-furan,*** Phenyldehydropenton $C_{10}H_{10}O$ = $\begin{matrix} H_2C—CH \\ H_2C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus γ-Benzoyl-propylalkohol (Bd. VIII, S. 116) beim Destillieren oder beim Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure (Marshall, Perkin, *Soc.* **59**, 887; vgl. Freer, Perkin, *Soc.* **51**, 837, 838). — Flüssig. Kp_{750}: 240—241° (M., P.). — Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und wäßrig-methylalkoholischem Kali das Oxim des γ-Benzoyl-propylalkohols (Bd. VIII, S. 116) (M., P.).

2. ***5-Äthyl-cumaron***[1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. einer 33%igen Lösung von Zinkchlorid in Eisessig auf [4-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 472) (Stoermer, *B.* **30**, 1701, 1710; *A.* **312**, 298). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp: 217—218°. D^{20}: 1,032. n_D^{20}: 1,5375. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure weinrot.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

3. *7-Äthyl-cumaron* [1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von [2-Äthyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 471) mit konz. Schwefelsäure und trockne Destillation des entstandenen polymeren Äthylcumarons (STOERMER, *A.* **312**, 299). — Kp: 215°. D^{24}: 1,033. n_D: 1,538. Färbt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure karmoisinrot.

4. *2.3-Dimethyl-cumaron (?)* [1]) $C_{10}H_{10}O(?) = C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{O}>C\cdot CH_3(?)$. *B.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf Dimethylketol-phenyläther $C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 151) (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 818). — Flüssigkeit. Kp: 260°.

5. *2.5-Dimethyl-cumaron* [1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α-p-Kresoxy-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 396) mit Zinkchlorid und Eisessig (STOERMER, *A.* **312**, 286; KISSEL, Dissertation [Rostock 1901], S. 38). — Öl. Kp: 211—213°; D^{10}: 1,0491; n_D^{15}: 1,5396 (ST.; K.).

6. *2.6-Dimethyl-cumaron* [1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von α-m-Kresoxy-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 378) mit gekühlter 80%iger Schwefelsäure und Destillieren der hierbei entstandenen polymeren 2.6-Dimethyl-cumarone (STOERMER, *A.* **312**, 287; KISSEL, Dissertation [Rostock 1901], S. 37). Beim Erhitzen von α-[5-Methyl-2-formyl-phenoxy]-propionsäure (Bd. VIII, S. 102) mit alkoh. Natron im Einschlußrohr auf 190° (ST.). — Öl. Kp: 217—218°. D^{18}: 1,051. n_D^{15}: 1,5541. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure violettrot. — Verbindung mit Pikrinsäure. F: 58—59°.

7. *2.7-Dimethyl-cumaron* [1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α-o-Kresoxy-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 355) mit Zinkchlorid und Eisessig (STOERMER, *A.* **312**, 288; KISSEL, Dissertation [Rostock 1901], S. 36). — Öl. Kp: 208—209°. D^{11}: 1,060. n_D^{18}: 1,5385. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure violettstichig rot.

8. *3.5-Dimethyl-cumaron* [1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der 3.5-Dimethyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) mit Kalk (HANTZSCH, LANG, *B.* **19**, 1300). Bei allmählichem Eintragen von p-Kresoxyaceton (Bd. VI, S. 396) in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure (STOERMER, *A.* **312**, 289). — Öl von sehr intensivem Geruch. Kp_{747}: 218—220° (ST.), Kp_{738}: 210° (H., L.). D^{11}: 1,0445 (ST.). n_D^{11}: 1,5500 (ST.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangegelb, beim Erwärmen violettstichig rot (ST.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 108° (ST.).

9. *3.6-Dimethyl-cumaron* [1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von m-Kresoxyaceton (Bd. VI, S. 378) in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure (STOERMER, *A.* **312**, 290). Aus 3.6-Dimethyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) bei der Destillation mit 3 Tln. Natronkalk (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 51). — Stark lichtbrechende, pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 222° (ST.), 218° (FR., FI.). D^{20}: 1,0456 (ST.). n_D^{20}: 1,5505 (ST.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure violett, nach Zusatz von etwas Wasser blau (ST.; FR., FI.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. F: 76° (ST.), 79° (FR., FI.).

10. *6-Methyl-3-methylen-cumaran* [3]) $C_{10}H_{10}O$, Formel I.

5.7-Dibrom-6-methyl-3-[brommethylen]-cumaran [3]) $C_{10}H_7OBr_3$, Formel II [3]). *B.* Durch Reduktion von 5.7-Dibrom-6-methyl-3-dibrommethylen-cumaran (s. u.) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 50; vgl. *B.* **34**, 4817). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 146—147° (Zers.). Leicht löslich.

5.7-Dibrom-6-methyl-3-dibrommethylen-cumaran [3]) $C_{10}H_6OBr_4$, Formel III [3]). *B.* Beim Behandeln von 2.6.4¹.4².4².4¹'-Hexabrom-thymol (vgl. Bd. VI, S. 541 Anm. 2) oder von Pentabromdehydrothymol (vgl. Bd. VI, S. 578 Anm.) bezw. von deren

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* **402**, 261, 294.
[3]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

Acetylverbindungen mit alkoh. Kali (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 49). — Nadeln (aus Chloroform). F: 177—178°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

11. ***3.7-Dimethyl-cumaron***[1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Kresoxyaceton (Bd. VI, S. 355) mit 90%iger Schwefelsäure (STOERMER, *A.* **312**, 291). — Kp: 216—217° (korr.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst gelblich, dann blutrot. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 68°.

12. ***4.6-Dimethyl-cumaron***[1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [3.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 493) mit Zinkchlorid und Eisessig (STOERMER, *A.* **312**, 295; SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 42). — Kp: 219°. D^{20}: 1,037. n_D^{20}: 1,5485. Löst sich violett in warmer konzentrierter Schwefelsäure. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 61,5°. Löslich in Alkohol und Äther.

13. ***4.7-Dimethyl-cumaron***[1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. einer 33%igen Lösung von Zinkchlorid in Eisessig auf [2.5-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 495) (STOERMER, *B.* **30**, 1709; *A.* **312**, 296; SCHRÖDER, Dissertation [Rostock 1898], S. 47). — Öl. Kp: 216°. D^{17}: 1,041. n_D^{17}: 1,5490. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure violett, beim Erwärmen tiefblau. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 101°. Leicht löslich in Alkohol.

14. ***5.6-Dimethyl-cumaron***[1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *V.* und *B.* Entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (BOES, *C.* **1901** II, 1226). Bei der Einw. einer 33%igen Lösung von Zinkchlorid in Eisessig auf [3.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 481) (STOERMER, *B.* **30**, 1709; *A.* **312**, 294). — Gelbliches Öl von angenehmem Geruch (ST.). Kp: 221°; D^{15}: 1,060; n_D^{15}: 1,5515 (ST.). Stark lichtbrechend (ST.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine bordeauxrote, nach Zusatz von Wasser schwachgrüne Färbung (ST.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 65—66°; leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.).

15. ***5.7-Dimethyl-cumaron***[1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *V.* und *B.* Entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich im Steinkohlenteer (in der Fraktion vom Siedepunkt 215—225°) (STOERMER, BOES, *B.* **33**, 3019). Bei der Einw. einer 33%igen Lösung von Zinkchlorid in Eisessig auf [2.4-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 487), neben dem hexameren 5.7-Dimethyl-cumaron $(C_{10}H_{10}O)_6$ (s. u.) (ST., *B.* **30**, 1709; *A.* **312**, 292). Durch trockne Destillation des hexameren 5.7-Dimethyl-cumarons (ST.). — Flüssig. Kp: 221—222°; D^{16}: 1,036; n_D^{16}: 1,5412 (ST.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (ST.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 78—79° (ST.).

Tetrameres 5.7-Dimethyl-cumaron $(C_{10}H_{10}O)_4$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (ST., *A.* **312**, 293). — *B.* Aus 5.7-Dimethyl-cumaron (s. o.) mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (ST., *A.* **312**, 293). — Weißes Pulver. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Alkohol.

Hexameres 5.7-Dimethyl-cumaron $(C_{10}H_{10}O)_6$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (ST., *A.* **312**, 293). — *B.* s. bei 5.7-Dimethyl-cumaron. — Gelbliches oder rötliches Pulver. Zersetzt sich gegen 115°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwieriger in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. Bei der trocknen Destillation entsteht das monomere 5.7-Dimethyl-cumaron neben asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486).

16. ***6.7-Dimethyl-cumaron***[1]) $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [2.3-Dimethyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 480) mit Zinkchlorid und Eisessig (STOERMER, *A.* **312**, 297; BOES, Diss. [Rostock 1899], S. 65). — Öl. — Kp: 218°. D^{20}: 1,038. n_D^{20}: 1,5478. — Verbindung mit Pikrinsäure. Gelbe Nadeln. F: 63°.

17. ***3-Methyl-1-methylen-phthalan*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4<^{CH(CH_3)}_{C(:CH_2)}>O$. *B.* Aus 3-Methyl-phthalid (Syst. No. 2463) und Methylmagnesiumjodid in Äther (MERMOD, SIMONIS, *B.* **41**, 983). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 140° unter Rotfärbung, schmilzt bei 153° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, sowie in siedenden Säuren und Alkalien.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

18. ***2.3-Oxido-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)***, Tetrahydronaphthylenoxyd $C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH}\rangle O$. *B.* Entsteht neben cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) beim Kochen von 2.3-Dibrom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. V, S. 494) mit Pottaschelösung (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 90, 96). In geringer Menge bei der Oxydation von Naphthalin-dihydrid-(1.4) (Bd. V, S. 518) mit Kaliumhypochlorit und Borsäure, neben 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 580) und wenig Naphthalin (B., L., *B.* **26**, 1835; *A.* **288**, 81). Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von 4,7 g Ätzkali in 96%igem Alkohol in die alkoh. Lösung von 10 g 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) unter Kühlung (B., L., *B.* **26**, 1836; *A.* **288**, 89). Beim Erhitzen von 3 g 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit 3 g Ätzkali und 6 g Wasser auf 100—110°, neben cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und 2-Oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Bd. VI, S. 589) (B., L., *A.* **288**, 86). — Tafeln (aus Wasser). Krystallisiert in 2 Formen, einer monoklinen und einer triklinen (HAUSHOFER, *A.* **288**, 90). F: 43,5°; Kp_{715}: 257—259°; verflüchtigt sich schon bei 40—50° (B., L., *B.* **26**, 1836; *A.* **288**, 90). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroin (B., L., *B.* **26**, 1836; *A.* **288**, 90). — Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure eine in Nadeln krystallisierende, mit Wasserdampf flüchtige Substanz vom Schmelzpunkt 57—58° und eine in Nadeln krystallisierende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure vom Schmelzpunkt 226° (B., L., *A.* **288**, 95 Anm.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor im Druckrohr auf 180° Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. V, S. 491) (B., L., *A.* **288**, 94). Liefert beim Behandeln mit wäßr. Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezw. 3-Brom-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (B., L., *B.* **26**, 1836; *A.* **288**, 92). Beim Erhitzen von 2.3-Oxido-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Wasser auf 120° oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, Essigsäure oder Natronlauge entsteht 2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (B., L., *B.* **26**, 1837; *A.* **288**, 93, 95, 96). Zerfällt mit alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° in Wasser und Naphthalin (B., L., *A.* **288**, 93). Liefert mit Dimethylamin 3-Dimethylamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 664) (B., L., *A.* **288**, 93). Addiert β-Amino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 274) zu (nicht näher beschriebenem) 3-[β-Oxy-äthylamino]-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), welches durch 60%ige Schwefelsäure bei 150—160° in das Naphthoxazinhexahydrid $C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH-O-CH_2}$ (Syst. No. 4195) übergeführt wird (KNORR, *A.* **307**, 171). 2.3-Oxido-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) ist ein Blutgift (B., L., *A.* **288**, 91).

4. Stammkerne $C_{11}H_{12}O$.

1. ***2-Phenyl-pyran-dihydrid-(5.6), 2-Phenyl-5.6-dihydro-pyran***, Phenyldehydrohexon $C_{11}H_{12}O = {H_2C\cdot CH_2\cdot CH \atop H_2C-O-C\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-5.6-dihydro-pyran-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2577) auf ca. 200° (W. H. PERKIN, *Soc.* **51**, 731; vgl. *B.* **16**, 1792). — Öl. Kp_{720}: 249—251°; unlöslich in kaltem Wasser; liefert mit konz. Bromwasserstoffsäure δ-Brom-valerophenon (Bd. VII, S. 328) (W. H. P., *Soc.* **51**, 731).

2. ***2.2-Dimethyl-[1.2-chromen]***[1]) $C_{11}H_{12}O = C_6H_4\langle{CH:CH \atop O-C(CH_3)_2}$. *B.* Durch mehrstündiges Stehenlassen von Cumarin (Syst. No. 2464) und Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Eis und verd. Schwefelsäure (HOUBEN, *B.* **37**, 494). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{11}: 92—93°; Kp_{14}: 97°. Geruch teerartig, in großer Verdünnung tuberosenartig. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure purpur- bis bordeauxrot.

3. ***5-Isopropyl-cumaron***[2]) $C_{11}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von [4-Isopropyl-phenoxy]-acetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 506) mit konz. Schwefelsäure und trockne Destillation des entstandenen polymeren 5-Isopropyl-cumarons (STOERMER, *A.* **312**, 305). — Öl. Kp: 235°. $D^{19,4}$: 1,055. $n_D^{19,4}$: 1,5499. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure bordeauxrot bis violett.

$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3\langle{CH \atop O}\rangle CH$ (Strukturformel)

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

4. ***3.4.7-Trimethyl-cumaron***[1]) $C_{11}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2.5-Dimethyl-phenoxy]-aceton (Bd. VI, S. 495) mit konz. Schwefelsäure (STOERMER, *A.* **312**, 301). — Krystalle. F: 55°. Kp: 243° (korr.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure weingelb, beim Erwärmen zuerst rot, dann veilchenblau. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{11}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Nadeln. F: 98°.

5. ***3.5.6-Trimethyl-cumaron***[1]) $C_{11}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3.4-Dimethyl-phenoxy]-aceton (Bd. VI, S. 481) und konz. Schwefelsäure (ST., *A.* **312**, 300). — Tafeln. F: 40,5°. Kp: 249—250°. Löst sich in konz. Schwefelsäure goldgelb, beim Erwärmen kirschrot, dann blauviolett. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{11}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 84—85°.

6. ***3.5.7-Trimethyl-cumaron***[1]) $C_{11}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenoxy]-aceton (Bd. VI, S. 487) und konz. Schwefelsäure (ST., *A.* **312**, 302). — Öl. Kp: 232° (korr.). D^{16}: 1,007. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure bordeauxrot. — Verbindung mit Pikrinsäure. Rotgelbe Nadeln. F: 66°.

7. ***4.5.7-Trimethyl-cumaron***[1]) $C_{11}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben dem trimeren 4.5.7-Trimethyl-cumaron (s. u.) aus Pseudocumenoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 511) durch Einw. von Zinkchlorid und Eisessig (ST., *B.* **30**, 1710; *A.* **312**, 302) oder von schmelzender Oxalsäure (ST., *A.* **312**, 302). Aus dem trimeren 4.5.7-Trimethyl-cumaron durch trockne Destillation, neben Pseudocumenol (ST., *A.* **312**, 304). — Öl. Kp: 236°. D^{21}: 1,0205. n_D^{21}: 1,5470. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst schwach rot, dann dunkelviolettblau. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{11}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 105°.

Trimeres 4.5.7-Trimethyl-cumaron $(C_{11}H_{12}O)_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (ST., *A.* **312**, 303). *B.* s. im Artikel 4.5.7-Trimethyl-cumaron (s. o.). Entsteht auch aus Pseudocumenoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit konz. Schwefelsäure bei sehr niedriger Temperatur (ST., *A.* **312**, 304). — Weiße Nadeln. F: 168°. Gibt bei der trocknen Destillation monomeres 4.5.7-Trimethyl-cumaron und Pseudocumenol.

8. ***1.1-Dimethyl-3-methylen-phthalan*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{C(CH_3)_2}>O$. *B.* Durch Behandeln von 1 Mol.-Gew. Phthalsäurediäthylester (Bd. IX, S. 798) mit 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis und verd. Schwefelsäure (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1452). — Gelbliches, sehr zähes Öl. Kp_5: 145—146°. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung oder mit saurer Kaliumpermanganatlösung entsteht 3.3-Dimethyl-phthalid (Syst. No. 2463). Entfärbt Brom in Chloroform sofort.

5. Stammkerne $C_{12}H_{14}O$.

1. ***5-tert.-Butyl-cumaron***[1]) $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von (nicht näher beschriebenem) 4-tert.-Butyl-phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit gut gekühlter konz. Schwefelsäure und trockne Destillation des entstandenen polymeren 5-tert.-Butylcumarons (STOERMER, *A.* **312**, 308). — Flüssig. Kp: 238—241°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure weinrot.

2. ***4-Methyl-7-isopropyl-cumaron***[1]) $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Thymoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 537) mit Zinkchlorid und Eisessig (STOERMER, *A.* **312**, 306). — Öl. Kp: 241—242°. D^{16}: 1,0145. n_D^{16}: 1,5363. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst gelblich, dann schmutzig rosa.

3. ***7-Methyl-4-isopropyl-cumaron***[1]) $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Chloracetal auf Carvacrolnatrium einwirken und erwärmt das entstandene, nicht näher beschriebene Carvacroxyacetaldehyd-diäthylacetal mit einer Lösung von Zinkchlorid in Eisessig (STOERMER, *A.* **312**, 307). — Flüssig. Kp: 238—240°. D^{17}: 1,0166. n_D^{17}: 1,5294. Färbt sich mit warmer konzentrierter Schwefelsäure rotbraun.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

4. ***2.4.5.7-Tetramethyl-cumaron***[1]) $C_{12}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α-Pseudocumenoxy-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 511) mit Zinkchlorid und Eisessig (ST., *A.* **312**, 306). — Halbfeste Masse, die bei 18° erstarrt. Kp: 241° bis 242°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelb, beim Erwärmen rotbraun, schließlich violettbraun.

(Formel: Benzolring mit CH_3-Gruppen, kondensiert mit Furanring —CH=C·CH_3—O—)

6. **2.2-Diäthyl-[1.2-chromen]**[2]) $C_{13}H_{16}O = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{O—C(C_2H_5)_2}$. *B.* Aus Cumarin (Syst. No. 2464) und Äthylmagnesiumbromid nach dem GRIGNARDschen Verfahren (HOUBEN, *B.* **37**, 495). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{15}: 126—127°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-12}O$.

1. Stammkerne $C_{10}H_8O$.

1. ***2-Phenyl-furan*** $C_{10}H_8O = \begin{matrix} HC—CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Phenyl-thiophens).

2-Phenyl-thiophen, α-Phenyl-thiophen $C_{10}H_8S = \begin{matrix} HC—CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von 3 Tln. β-Benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 696) oder β-Benzoyl-isobernsteinsäure (Bd. X, S. 865) mit 2 Tln. Phosphorpentasulfid oder „Phosphortrisulfid" (KUES, PAAL, *B.* **19**, 3142). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 40—41°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, äußerst löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. Gibt die Indopheninreaktion (vgl. S. 32) schon in der Kälte mit blauvioletter und dann dunkelblauer Farbe.

x.x-Dibrom-[2-phenyl-thiophen] $C_{10}H_6Br_2S$. *B.* Aus 2-Phenyl-thiophen, gelöst in Schwefelkohlenstoff, und Brom (K., P., *B.* **19**, 3143). — Nadeln (aus Eisessig). F: 55—56°.

3.4.5-Tribrom-2-[4-brom-phenyl]-thiophen $C_{10}H_4Br_4S = \begin{matrix} BrC—CBr \\ BrC\cdot S\cdot C\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Phenyl-thiophen und überschüssigem Brom (K., P., *B.* **19**, 3143). — Verfilzte Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°. Schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. — Wird von verd. Salpetersäure bei 180° nicht angegriffen. Mit Chromsäure und Eisessig entsteht 4-Brom-benzoesäure.

2. ***3-Phenyl-furan*** $C_{10}H_8O = \begin{matrix} HC—C\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot O\cdot CH \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 3-Phenyl-thiophens).

3-Phenyl-thiophen, β-Phenyl-thiophen $C_{10}H_8S = \begin{matrix} HC—C\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot S\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Aus Thiophen und N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) unter Eiskühlung (BAMBERGER, *B.* **30**, 367, 369; vgl. MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 2001; *B.* **30**, 370 Anm.). — Naphthalinähnliche Blättchen (aus Petroläther bezw. wasserhaltigem Eisessig). F: 90—90,5°. Kp_{755}: 254—260°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther.

2. Stammkerne $C_{11}H_{10}O$.

1. ***2-Benzyl-furan*** $C_{11}H_{10}O = \begin{matrix} HC—CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Benzyl-thiophens).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[2]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

2-Benzyl-thiophen, α-Benzyl-thiophen, Phenyl-α-thienyl-methan $C_{11}H_{10}S$ =
HC——CH
HC·S·C·CH_2·C_6H_5. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ein Gemisch von Thiophen und Benzylalkohol in Eisessiglösung (PETER, *B.* 17, 1346). — Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch. Kp: 265°. Gibt mit konz. Schwefelsäure und Isatin eine rote Färbung.

2. ***2-Methyl-4-phenyl-furan, α-Methyl-β'-phenyl-furan*** $C_{11}H_{10}O$ =
C_6H_5·C——CH
HC·O·C·CH_3. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 3-Brom-6-methyl-4-phenyl-pyron-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 2619) mit 40%iger Kalilauge (BUCHNER, SCHRÖDER, *B.* 35, 789). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 80—81°. Entfärbt Kaliumpermanganat in Sodalösung.

2-Methyl-4-phenyl-thiophen, α-Methyl-β'-phenyl-thiophen $C_{11}H_{10}S$ =
C_6H_5·C——CH
HC·S·C·CH_3. *B.* Beim Erhitzen des etwas wasserhaltigen Natriumsalzes der α-Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 709) mit „Phosphortrisulfid" oder Phosphorpentasulfid (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 20, 2559). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 72—73°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

x.x.x.x-Tetrabrom-[2-methyl-4-phenyl-thiophen] $C_{11}H_6Br_4S$. *B.* Aus 2-Methyl-4-phenyl-thiophen und überschüssigem Brom (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 20, 2559). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig.

3. ***2-Methyl-5-phenyl-furan, α-Methyl-α'-phenyl-furan*** $C_{11}H_{10}O$ =
HC——CH
C_6H_5·C·O·C·CH_3. *B.* Neben 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388), bei mehrstündigem Erwärmen von Phenacylaceton (Bd. VII, S. 687) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (PAAL, *B.* 17, 916, 2757; vgl. BORSCHE, FELS, *B.* 39, 1925). Bei kurzem Erwärmen von Phenacylaceton mit rauchender Salzsäure (P., *B.* 17, 2760). Neben 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(4)-äthylester (Phenuvinsäureäthylester; Syst. No. 2578) und etwas 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3), bei 1-stdg. Kochen von Acetonyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (Bd. X, S. 819) mit verd. Salzsäure (B., F., *B.* 39, 1927). Entsteht aus 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2578) beim Destillieren mit Zinkstaub oder beim Erhitzen mit Wasser auf 240—250° (P., *B.* 17, 2762). Neben 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (BORSCHE, MENZ, *B.* 41, 195) bei längerem Kochen von 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(3) mit Salzsäure oder mäßig verd. Schwefelsäure (P., *B.* 17, 2762). Neben 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) aus 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(4) beim Kochen mit konz. Salzsäure (B., MENZ, *B.* 41, 195). Bei der trocknen Destillation von Phenythronsäure
HO_2C·C——C
C_6H_5·C·O·C·CH_2·CO_2H
(Syst. No. 2599), neben 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(4) (FITTIG, SCHLOESSER, *A.* 250, 220). — Nadeln (aus kalter alkoholischer Lösung). F: 41—42° (P., *B.* 17, 915), 40° (FI., SCH.). Kp: 235—240° (P., *B.* 17, 915). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (P., *B.* 17, 915). Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfließlich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (P., *B.* 17, 915), leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform (FI., SCH.). — Wandelt sich bei längerem Stehen in ein gelbes Öl um (P., *B.* 17, 915). Mit Chromsäure entsteht glatt Benzoesäure (P., *B.* 17, 915). Ebenso wirkt alkal. Permanganatlösung (P., *B.* 17, 2760). Wird von Natriumamalgam, Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht verändert (P., *B.* 17, 915). Liefert mit Natrium und Alkohol 2-Methyl-5-phenyl-furan-tetrahydrid (S. 53) (P., *B.* 17, 2760). Mit Brom entsteht x-Brom-[2-methyl-5-phenyl-furan-tetrabromid] (S. 54) (P., *B.* 17, 2760). Bleibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° unverändert (P., *B.* 17, 2760).

2-Methyl-5-phenyl-thiophen, α-Methyl-α'-phenyl-thiophen $C_{11}H_{10}S$ =
HC——CH
C_6H_5·C·S·C·CH_3. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von Phenacylaceton (Bd. VII, S. 687) mit überschüssigem Phosphorpentasulfid auf 120—130° (PAAL, *B.* 18, 369). — Nadeln. Erweicht bei 49°, ist bei 51° völlig geschmolzen; siedet bei 270—272°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und Aceton. Wird die mit etwas Isatin versetzte Lösung in konz. Schwefelsäure erwärmt, so färbt sich die Lösung blau. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün.

3. Stammkerne $C_{12}H_{12}O$.

1. ***2-β-Phenäthyl-furan, α-Phenyl-β-[α-furyl]-äthan, Benzylfurfuryl*** $C_{12}H_{12}O$ = HC—CH / HC·O·C·CH₂·CH₂·C₆H₅ (HC=C bzw. HC=C). *B.* Neben β-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylamin (Syst. No. 2640) beim Übergießen von Natrium mit einer Lösung von α-Phenyl-β-[α-furyl]-acrylsäure-nitril (Syst. No. 2579) in absol. Alkohol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2847). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 241°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser.

2. ***1.2.3.4-Tetrahydro-diphenylenoxyd*** $C_{12}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 830. — *B.* Durch Einw. von Natrium auf Diphenylenoxyd (S. 70) in absolut-alkoholischer Lösung (H., *M.* **22**, 563). — Farbloses, auch bei —16° nicht erstarrendes Öl. Kp: 268—269° (H., *M.* **22**, 565). Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien, unlöslich in Wasser (H., *M.* **22**, 564). — Liefert mit überschüssiger $5^0/_0$iger Permanganatlösung Diphenylenoxyd (H., *M.* **22**, 566). Ist gegen Natrium und siedenden Amylalkohol beständig (H., *M.* **23**, 829). Brom wirkt substituierend; zersetzt man das Einwirkungsprodukt von 2 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Tetrahydrodiphenylenoxyd mit alkoh. Kali, so erhält man eine mit Wasserdampf flüchtige, bei 270—280° siedende Flüssigkeit, ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges bromhaltiges Öl und Diphenylenoxyd (H., *M.* **23**, 831). Liefert bei der Kalischmelze 2-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 672) (H., *M.* **22**, 566). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung, aus der Wasser ein blauviolettes Öl abscheidet (H., *M.* **22**, 565). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{12}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 91° (H., *M.* **22**, 565).

(Formel: H_2C—CH_2, H_2C—CH_2, O — Tetrahydrodiphenylenoxyd)

4. α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propan, Tetrahydrocarlinaoxyd $C_{13}H_{14}O$ = HC—CH / HC·O·C·CH₂·CH₂·CH₂·C₆H₅.

B. Beim Behandeln von Carlinaoxyd (S. 72) mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze (SEMMLER, *B.* **39**, 728). Neben α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylalkohol (S. 128) bei der Reduktion von α-Benzoyl-β-[α-furyl]-äthylen (Syst. No. 2466) mit Natrium und Alkohol (S.; S., ASCHER, *B.* **42**, 2356). — Öl. Kp_{10}: ca. 135°, Kp_{760}: ca. 262° (S.). D_4^{20}: 1,007 (S., A.). n_D: 1,530 (S., A.). — Wird von Kaliumpermanganat zu γ-Phenylbuttersäure (Bd. IX, S. 539) oxydiert (S.).

α-Chlor-α-phenyl-γ-[α-furyl]-propan $C_{13}H_{13}OCl$ = HC—CH / HC·O·C·CH₂·CH₂·CHCl·C₆H₅. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylalkohol in Petroläther (SEMMLER, ASCHER, *B.* **42**, 2358). — Kp_{10}: 154°. D_4^{19}: 1,13. n_D: 1,552. — Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 170—180° entsteht α-Phenyl-γ-[α-furyl]-α-propylen (S. 69).

5. α.α'-Diphenyl-furan-oktahydrid $C_{16}H_{20}O$.

B. Bei raschem Eintragen von 25—30 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g α.α'-Diphenyl-furan (S. 81) in 300 g absol. Alkohol (PERKIN, SCHLOESSER, *Soc.* **57**, 955). — Flüssig. Kp_{40}: 210—220°; Kp_{110}: 245—250°.

H. Stammkerne $C_nH_{2n-14}O$.

1. 1.4-Oxido-naphthalin $C_{10}H_6O$, Formel I.

Eine Verbindung $C_{10}H_6S$(?), die vielleicht das Schwefelanalogon (Formel II) darstellt, s. Bd. V, S. 555.

(Formeln I und II: C=CH, O bzw. S, C=CH)

2. 4.5-Benzo-cumaran[1]), [Naphtho-2'.1':2.3-furan]-dihydrid-(4.5)[2]) $C_{12}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: —CH_2, O—CH_2)

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

2.3-Dichlor-4.5-benzo-cumaran[1]**, 4.5-Dichlor-[naphtho-2'.1':2.3-furan]-dihydrid-(4.5)**[2]**, [Naphtho-2'.1':2.3-furan]-dichlorid**[3] $C_{12}H_8OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4.5-Benzo-cumaron (S. 70) in absolut-ätherischer Lösung und 2 At.-Gew. Chlor unter Kühlung (STOERMER, *A.* **312**, 327). — Verfilzte Krystallmasse. F: 74°. — Spaltet beim Trocknen an der Luft HCl ab. Gibt beim Kochen mit Pyridin oder alkoh. Kali 2-Chlor-4.5-benzo-cumaron (S. 70).

3. α-Phenyl-γ-[α-furyl]-α-propylen, Dihydrocarlinaoxyd $C_{13}H_{12}O$ = HC—CH / HC·O·C·CH_2·CH:CH·C_6H_5. *B.* Aus α-Chlor-α-phenyl-γ-[α-furyl]-propan (S. 68) beim Erhitzen mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 170° bis 180° (SEMMLER, ASCHER, *B.* **42**, 2358). — Kp_{13}: 146,5—147°. D_4^{20}: 1,029. n_D: 1,552.

4. Stammkerne $C_{15}H_{16}O$.

1. ***2.2-Dimethyl-6.7-benzo-chroman***[3]***, α-Lapachan*** $C_{15}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben β-Lapachan (s. u.) beim Kochen von Lapachol (Bd. VIII, S. 326) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (HOOKER, *Soc.* **69**, 1365). Beim vorsichtigen Erwärmen von 20 g α-Lapachon (Syst. No. 2481) mit 20 g rotem Phosphor und 110 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112,5—113,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{15}H_{16}O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***2.2-Dimethyl-7.8-benzo-chroman***[3]***, β-Lapachan*** $C_{15}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von β-Lapachon (Syst. No. 2481) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor (HOOKER, *Soc.* **69**, 1367). Eine weitere Bildung s. im vorhergehenden Artikel. — Öl. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{15}H_{16}O + C_6H_3O_7N_3$. F: 143—144°. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung.

J. Stammkerne $C_nH_{2n-16}O$.

1. Stammkerne $C_{12}H_8O$.

1. ***6.7-Benzo-cumaron***[4]***, [Naphtho-1'.2':2.3-furan]***[2], gewöhnlich α-Naphthofuran genannt $C_{12}H_8O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (BOES, *C.* **1902** I, 1356). Beim 8—10-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Naphthol, Chloracetaldehyd-diäthylacetal (Bd. I, S. 611) und in der 10-fachen Menge absol. Alkohol gelöstem Kali auf 200° (HESSE, *B.* **30**, 1438; *B.* **31**, 601 Anm.). Aus α-Naphthoxyacetaldehyd-hydrat (Bd. VI, S. 608) (STOERMER, *B.* **30**, 1703) oder besser aus α-Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 608) (ST., *A.* **312**, 310) durch Erhitzen mit Zinkchlorid und Eisessig. — Gelbes, stark lichtbrechendes Öl, das erst bei starker Abkühlung erstarrt. Schmilzt gegen —7° (ST., *A.* **312**, 311). Kp_{755}: 282—284° (ST., *A.* **312**, 310; B.). D^{14}: 1,1504 (ST., *A.* **312**, 310). n_D^{18}: 1,634 (ST., *A.* **312**, 310). Löst sich in konz. Schwefelsäure gelbgrün, beim Erwärmen blaugrün, dann blauviolett (ST., *A.* **312**, 311). Addiert Halogen (H.; ST., *A.* **312**, 330). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{12}H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln. F: 113° (ST.).

2 oder 3-Chlor-6.7-benzo-cumaron[4]**, 5 oder 4-Chlor-[naphtho-1'.2':2.3-furan]**[2] $C_{12}H_7OCl$, Formel I oder II. *B.* Man addiert zu 1 Mol.-Gew. α-Naphthofuran (s. o.) in Ätherlösung 2 At.-Gew. Chlor und behandelt das

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.
[3]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.
[4]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

Reaktionsprodukt mit alkoh. Kali (STOERMER, *A.* **312**, 330). — Nadeln. F: 47°. Löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in verd. Alkohol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelblaugrün.

2 oder 3 - Brom - 6.7 - benzo - cumaron[1]), **5 oder 4 - Brom - [naphtho - 1'.2':2.3 - furan]**[2]) $C_{12}H_7OBr$, Formel I oder II. *B.* Durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. α-Naphthofuran (S. 69) und Behandeln des Additionsproduktes mit alkoh. Kali (ST., *A.* **312**, 330). — Weiße, wollige Krystalle (aus Alkohol). F: 76°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2.x - oder 3.x - Dibrom - 6.7 - benzo - cumaron[1]), **5.x- oder 4.x-Dibrom-[naphtho-1'.2':2.3-furan]**[2]) $C_{12}H_6OBr_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Naphthofuran (S. 69) und 4 At.-Gew. Brom und Behandeln des Produktes mit alkoh. Kali (ST., *A.* **312**, 331). — Nadeln. F: 109°.

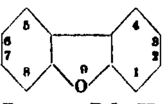
2. ***4.5 - Benzo - cumaron***[1]), ***[Naphtho - 2'.1':2.3 - furan]***[2]) (von HESSE, *B.* **30**, 1439 β-Naphthofuran, von STOERMER, *B.* **30**, 1702; *A.* **312**, 260 β-Naphtho-α-furan genannt) $C_{12}H_8O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (BOES, *C.* **1902** I, 1356). Aus β-Naphthol, Chloracetaldehyd-diäthylacetal und alkoh. Kali bei 200° (HESSE, *B.* **30**, 1438). Aus β-Naphthoxyacetaldehyd-hydrat (Bd. VI, S. 643) (STOERMER, *B.* **30**, 1702) oder besser aus β-Naphthoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 643) (ST., *A.* **312**, 308) durch Erhitzen mit Zinkchlorid und Eisessig. Aus 4.5-Benzo-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2580) durch Erhitzen mit Natronkalk (ST., *A.* **312**, 310). — Weiße Nadeln. F: 60—61° (ST.), 65° (H.). Kp: 284—286° (ST.), 280° (H.). Mit Wasserdampf flüchtig (ST.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, beim Erwärmen erst schwach violett, dann schmutzig blaugrün werdender Farbe (ST.). — Liefert in absolut-ätherischer Lösung mit 2 At.-Gew. Chlor unter Kühlung 4.5-Dichlor-[naphtho-2'.1':2.3-furan]-dihydrid-(4.5) (S. 69) (ST., *A.* **312**, 327). Durch Einw. von überschüssigem Chlor in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des Produkts mit Pyridin wird 5.x.x-Trichlor-[naphtho-2'.1':2.3-furan] (s. u.) erhalten (ST., *A.* **312**, 328). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{12}H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 141°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol (ST.).

2 - Chlor - 4.5 - benzo - cumaron[1]), **5 - Chlor - [naphtho - 2'.1':2.3 - furan]**[2]) $C_{12}H_7OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dichlor-[naphtho-2'.1':2.3-furan]-dihydrid-(4.5) (S. 69) durch Erhitzen mit Pyridin oder mit alkoh. Kalilauge (STOERMER, *A.* **312**, 328). — Blättchen (aus Alkohol). F: 55°; flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Äther mit blauer Fluorescenz (ST., *A.* **312**, 328). — Färbt sich beim Aufbewahren grün (ST., *A.* **312**, 328). Gibt beim 12-stündigen Erhitzen mit überschüssiger 10%iger alkoh. Kalilauge auf 180° unter Druck [2-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Bd. X, S. 338) (ST., *A.* **313**, 90).

2.x.x-Trichlor-4.5-benzo-cumaron[1]), **5.x.x.-Trichlor-[naphtho-2'.1':2.3-furan]**[2]) $C_{12}H_5OCl_3$. *B.* Man leitet überschüssiges Chlor im Sonnenlicht in eine Lösung von [Naphtho-2'.1':2.3-furan] in Schwefelkohlenstoff ein und erhitzt das entstandene Produkt mit Pyridin (ST., *A.* **312**, 328). — Krystallinisches Pulver. F: 144°; leicht löslich in Chloroform, Äther und Aceton, schwer in Alkohol (ST., *A.* **312**, 328). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali unter Druck [x.x-Dichlor-2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Bd. X, S. 338) (ST., *A.* **313**, 94).

2.5'- oder 2.4'- Dibrom - [benzo - 1'.2':4.5 - cumaron][1]), **5.7'- oder 5.6'- Dibrom - [naphtho - 2'.1':2.3 - furan]**[2]) $C_{12}H_6OBr_2$, Formel III oder IV. *B.* Man läßt auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. [Naphtho-2'.1':2.3-furan] in Schwefelkohlenstoff 2 At.-Gew. Brom einwirken und kocht das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kali (ST., *A.* **312**, 329). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (ST., *A.* **312**, 329). — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali unter Druck entsteht [7 oder 6-Brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Bd. X, S. 338) (ST., *A.* **313**, 92).

3. ***Diphenylenoxyd, Dibenzofuran*** $C_{12}H_8O = C_6H_4{<}\underset{O}{}{>}C_6H_4$.



Die vom Namen „Diphenylenoxyd" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Diphenylenoxyd entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer; es läßt sich in dem aus Steinkohlenteer gewonnenen Rohfluoren (Bd. V,

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

S. 625) durch Überführung in 2.2'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 989) mittels Kalischmelze nachweisen (Kraemer, Weissgerber, *B.* **34**, 1662). Entsteht in geringer Menge neben Phenanthren (Bd. V, S. 667), Idryl (Bd. V, S. 685), Pyren (Bd. V, S. 693) und anderen Kohlenwasserstoffen bei der Verhüttung der Quecksilbererze von Idria und findet sich daher im „Stuppfett" (vgl. Bd. V, S. 667) (Goldschmiedt, v. Schmidt, *M.* **2**, 15). Diphenylenoxyd wird erhalten beim Erhitzen eines mit Wasserdampf verdünnten Gemisches von Phenoldampf und Luft ohne oder in Gegenwart von Kontaktsubstanz (Walter, D. R. P. 168291; *C.* **1906** I, 1199). Bei der Destillation von Phenol über Bleioxyd (Behr, van Dorp, *B.* **7**, 398; Graebe, *B.* **7**, 397; *A.* **174**, 191; Galewsky, *A.* **264**, 189). Bei der trocknen Destillation von Calciumphenolat neben wenig Benzol (v. Niederhäusern, *B.* **15**, 1120). Bei der Destillation von Triphenylphosphat (Bd. VI, S. 179) über gebranntem Kalk (Lesimple, *A.* **138**, 376; Hoffmeister, *A.* **159**, 211) oder über Magnesiumoxyd, Zinkoxyd oder Bleioxyd in geringer Menge neben Phenol (Kreysler, *B.* **18**, 1720). Entsteht in geringer Menge bei der trocknen Destillation von Calciumsalicylat (Goldschmiedt, Herzig, *M.* **3**, 132). Neben anderen Produkten bei der Destillation von trocknem 4-oxy-benzoesaurem Calcium (Goldschmiedt, *M.* **4**, 127). Diphenylenoxyd entsteht ferner beim Durchleiten von Diphenyläther (Bd. VI, S. 146) durch ein schwach glühendes Rohr, neben Benzol und Phenol (Graebe, Ullmann, *B.* **29**, 1877). Beim Eintragen der durch Diazotieren von salzsaurem 2-Amino-diphenyläther (Bd. XIII, S. 359) erhaltenen Lösung in bis zum beginnenden Sieden erhitzte 50%ige Schwefelsäure (Graebe, Ullmann, *B.* **29**, 1876). Durch Schmelzen von 2.2'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 989) mit Zinkchlorid (Krae., Wei.). Man diazotiert eine eisgekühlte Lösung von 1,84 g 2.2'-Diamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 210) in 50 ccm Wasser und 10 ccm 20%iger Salzsäure mit einer wäßr. Lösung von 1,4 g Natriumnitrit und erwärmt die erhaltene Diazoniumsalzlösung auf dem Wasserbade (Täuber, Halberstadt, *B.* **25**, 2746). Durch 8-stündiges Erhitzen gleicher Teile Schleimsäure (Bd. III, S. 581), konz. Salzsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150°, neben viel Dehydroschleimsäure (Syst. No. 2595) und Brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) (Klinkhardt, *J. pr.* [2] **25**, 44).

Weiße Blättchen oder Schuppen (aus Alkohol). F: 80° (v. N.; Lesimple), 80—81° (Be., van D.; Hoff.), 82° (Kreysler), 82,5° (Klinkhardt), 83—84° (Goldschmiedt), 86—87° (Galewsky; Krae., Wei.). Kp: 282,5—283° (Galewsky), 287—288° (korr.) (Gr., *B.* **7**, 397; Gr., U.). Mit Wasserdampf flüchtig (Klinkhardt). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Benzol und Eisessig (Hoff.). Die unter Luftdruck stehenden Dämpfe des Diphenylenoxyds zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen violettblaue Luminescenz (Kauffmann, *Ph. Ch.* **28**, 697). — Diphenylenoxyd destilliert unzersetzt über glühenden Zinkstaub (Hoff.). Durch Reduktion von Diphenylenoxyd in absolutalkoholischer Lösung mit Natrium entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-diphenylenoxyd (S. 68) (Hönigschmid, *M.* **22**, 563; **23**, 829). Wird bei 10-stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 250° nicht verändert (Hoff.). Diphenylenoxyd wird von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad nicht verändert; es gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf 220° geringe Mengen eines chlorhaltigen, bei 92° schmelzenden Produktes (Hoff.). Diphenylenoxyd liefert in Schwefelkohlenstoff mit Brom 3.6-Dibrom-diphenylenoxyd[1]) (S. 72) (Hoff.). Bei der Nitrierung von Diphenylenoxyd in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) wird hauptsächlich 2-Nitro-diphenylenoxyd[2]) (S. 72) erhalten (Borsche, Bothe, *B.* **41**, 1940). Nitrierung des Diphenylenoxyds ohne Verdünnungsmittel: Hoff., *A.* **159**, 214; vgl. Mailhe, *C. r.* **154** [1912], 1516; *Bl.* [4] **11** [1912], 1011. Diphenylenoxyd liefert beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure eine Diphenylenoxyd-disulfonsäure (Syst. No. 2630) (Hoff.). Gegen Ätzkali ist Diphenylenoxyd sehr widerstandsfähig; doch liefert es beim Erhitzen mit Ätzkali auf 280—300° beträchtliche Mengen von 2.2'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 989) (Krae., Wei.). Beim Erhitzen von Diphenylenoxyd mit Aluminiumchlorid bei 140° entsteht Phenol (Krae., Wei.). Läßt man auf Diphenylenoxyd in Schwefelkohlenstoff Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man 3-Acetyl-diphenylenoxyd[3]) (Syst. No. 2467) (Galewsky, *A.* **264**, 189); auf ähnliche Weise entsteht mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 3-Benzoyl-diphenylenoxyd (Syst. No. 2471) (Borsche, Bothe, *B.* **41**, 1944). Läßt man auf Diphenylenoxyd in Petroläther

---

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von McCombie, Macmillan, Scarborough, *Soc.* **1931**, 536.

[2]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Borsche, Schacke, *B.* **56**, 2499, von Cullinane, *Soc.* **1930**, 2267 und von McCombie, Macmillan, Scarborough, *Soc.* **1931**, 530.

[3]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Mayer, Krieger, *B.* **55**, 1659, 1661 und von Borsche, Schacke, *B.* **56**, 2499, 2505.

Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man 3-[2-Carboxy-benzoyl]-diphenylenoxyd[1]) (Syst. No. 2619) (STÜMMER, *M.* **28**, 416).

Verbindung von Diphenylenoxyd mit Pikrinsäure. $C_{12}H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 94° (GOLDSCHMIEDT, v. SCHMIDT, *M.* **2**, 14; GR., ULL.).

3.6 - Dibrom - diphenylenoxyd[2]) $C_{12}H_6OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Diphenylenoxyd in Schwefelkohlenstoff mit Brom (HOFFMEISTER, *A.* **159**, 215). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 185°; destilliert unzersetzt; ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und Äther.

2-Jod-diphenylenoxyd[1]) $C_{12}H_7OI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-diphenylenoxyd (Syst. No. 2640) in Gegenwart von Salzsäure, läßt die Diazoniumsalzlösung in eine Lösung von Kaliumjodid in Wasser einlaufen und erwärmt auf dem Wasserbad (BORSCHE, BOTHE, *B.* **41**, 1943). — Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol). F: 142°.

2-Nitro-diphenylenoxyd[3]) $C_{12}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliches Hinzufügen von Salpetersäure (D: 1,52) zu einer Lösung von Diphenylenoxyd in Eisessig (BORSCHE, BOTHE, *B.* **41**, 1940). — Gelbliche Nädelchen (aus Essigsäure). F: 181—182°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad 2-Amino-diphenylenoxyd (Syst. No. 2640).

Diphenylensulfid, Dibenzothiophen $C_{12}H_8S = C_6H_4{<}_{S}{>}C_6H_4$. Die vom Namen „Diphenylensulfid" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer, insbesondere in dem aus diesem gewonnenen Rohfluoren (KRAEMER, WEISSGERBER, *B.* **34**, 1665). Neben anderen Produkten beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) durch ein rotglühendes Rohr (GRAEBE, *A.* **174**, 185; vgl. STENHOUSE, *A.* **156**, 332). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 97°; Kp: 332—333° (korr.) (G.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in Äther und Benzol (G.). — Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 250—280° nicht verändert (G.). Wird durch Chromsäuregemisch zu Diphenylensulfon (s. u.) oxydiert (ST.; G.).

Diphenylensulfon $C_{12}H_8O_2S = C_6H_4{<}_{SO_2}{>}C_6H_4$. Die vom Namen „Diphenylensulfon" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Durch Erwärmen von Diphenylensulfid (s. o.) mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, *A.* **156**, 333; GRAEBE, *A.* **174**, 188). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (ST.; G.). Löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und in heißem Alkohol (ST.). Löst sich unzersetzt in heißer konzentrierter Salpetersäure und in warmer konz. Schwefelsäure (ST.).

2. Stammkerne $C_{13}H_{10}O$.

1. *α-Phenyl-γ-[α-furyl]-allen (?), Carlinaoxyd* $C_{13}H_{10}O$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH{:}C{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *V.* und *B.* Ist der Hauptbestandteil des äther. Öles der Eberwurzel (Carlina acaulis) und wird aus der trocknen Wurzel durch Wasserdampfdestillation und wiederholte fraktionierte Destillation des Rohöls im Vakuum gewonnen (SEMMLER, *B.* **39**, 727). — Öl. Kp_{20}: 167—168°. D_{17}^{17}: 1,066. n_D: 1,586. Optisch inaktiv. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen große Mengen Benzoesäure. Bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in der Siedehitze bildet sich α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propan (S. 68). Verhält sich indifferent gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin und auch gegen Essigsäureanhydrid oder Phenylisocyanat.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BORSCHE, SCHACKE, *B.* **56**, 2499, 2500.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von MC COMBIE, MACMILLAN, SCARBOROUGH, *Soc.* **1931**, 536.

[3]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BORSCHE, SCHACKE, *B.* **56**, 2500, von CULLINANE, *Soc.* **1930**, 2267 und von MC COMBIE, MACMILLAN, SCARBOROUGH, *Soc.* **1931**, 530.

2. ***Dibenzopyran, Xanthen,*** Xanthan $C_{13}H_{10}O = C_6H_4<{CH_2 \atop O}>C_6H_4$. Bezifferung der vom Namen „Xanthen" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — *B.* Entsteht neben Benzol und Diphenyläther (Bd. VI, S. 146) beim Erhitzen von 3 Tln. Phenol mit 2 Tln. Aluminiumchlorid (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 191, 194). Entsteht in kleiner Menge neben Diphenyläther und Phenol beim Destillieren eines Gemenges äquimolekularer Mengen von Natriumphenolat und Natriummetaphosphat (v. NIEDERHÄUSERN, *B.* **15**, 1124). Durch Destillation von Aluminiumphenolat (Bd. VI, S. 137) neben Phenol und Diphenyläther (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 5; vgl. MÖHLAU, *B.* **49** [1916], 168; RUSSIG, *Z. Ang.* **32** [1919], 37). Beim Behandeln eines Gemenges von 2 Tln. Phenol und 1 Tl. o-Kresol (Bd. VI, S. 349) mit Aluminiumchlorid (GRAEBE, *B.* **16**, 862 Anm. 3). Durch Destillation von Xanthon (Syst. No. 2467) (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 279; GR., *A.* **254**, 282), 1-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (GR., *A.* **254**, 290), 3-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (DREHER, v. KOSTANECKI, *B.* **26**, 72), Euxanthon (Syst. No. 2535) (SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* **10**, 1399; GR., EBRARD, *B.* **15**, 1678) oder 3.4.5.6-Tetraoxy-xanthen-dicarbonsäure-(1.8) (Syst. No. 2617) (MÖHLAU, KAHL, *B.* **31**, 271) über Zinkstaub. Aus Xanthon durch Reduktion in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium (HELLER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1325). Beim Erhitzen von Xanthon mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 160° (RI., *J. pr.* [2] **28**, 280). Durch Einw. von heißer alkoh. Salzsäure auf Xanthylmalonsäure (Syst. No. 2601) neben Malonsäure und Acetaldehyd (FOSSE, *Bl.* [3] **35**, 1007). Durch Einw. von heißer alkoholischer Salzsäure auf Xanthylhydroxylamin (Syst. No. 2651) oder Xanthylsemicarbazid (Syst. No. 2640) neben Hydroxylamin bezw. Semicarbazid und Acetaldehyd (F., *C. r.* **143**, 751; *Bl.* [3] **35**, 1005). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 98,5° (ME., WEITH), 99° (SA., WI.), 100,5° (GR., *A.* **254**, 282). Sublimiert langsam unterhalb des Schmelzpunktes (GLADSTONE, TRIBE). Kp: 310—312° (SA., WI.), 315° (korr.) (ME., WEITH). Ist mit Wasserdampf flüchtig (SA., WI.). Kaum löslich in Wasser (SA., WI.), schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Eisessig in der Kälte, reichlich in der Hitze (ME., WEITH), löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (SA., WI.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (GR., EB.). — Xanthen wird beim Kochen mit Kaliumpermanganatlösung (SA., WI.) sowie beim Erwärmen in Eisessiglösung mit Chromsäure (ME., WEITH) zu Xanthon (Syst. No. 2467) oxydiert. Dieses wird auch beim Erwärmen von Xanthen mit gewöhnlicher Salpetersäure auf dem Wasserbade erhalten (SA., WI.); bei der Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf Xanthen entsteht 2.7-Dinitro-xanthon [1]) (Syst. No. 2467) (SA., WI.; RI.). Xanthen wird durch Destillation über glühenden Zinkstaub nicht verändert (RI.). Wird von starker Jodwasserstoffsäure bei 180—190° nicht angegriffen (ME., WEITH; RI.). Liefert in wäßr. Suspension mit Brom Hexabromxanthen und Heptabromxanthen (SA., WI.). Einw. von Brom auf Xanthen in Schwefelkohlenstofflösung: RI., *J. pr.* [2] **28**, 283. Xanthen gibt bei der Einw. von Sulfurylchlorid x.x-Dichlor-xanthen (S. 74) (PERATONER, *G.* **28 I**, 237). SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* **10**, 1401 erhielten durch Behandeln von Xanthen in Phosphortrichlorid mit Chlor, Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorids bei etwa 130° und Waschen des Reaktionsproduktes mit warmem Wasser Xanthon. RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 281 erhielt durch gelindes Erwärmen von Xanthen in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid, Abfiltrieren des sich ausscheidenden Reaktionsproduktes und vorsichtiges Zersetzen mit Eiswasser die Verbindung $C_{13}H_{11}O_4P$ (s. u.). Läßt man auf Xanthen in Schwefelkohlenstoff Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis, so erhält man 2-Benzoyl-xanthen (Syst. No. 2471) (H., v. Ko.). — $C_{13}H_{10}O + AlBr_3$. *B.* Aus Xanthen und Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff (KOHLER, *Am.* **27**, 250). Gelbe Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Verliert bei 90° bis 100° 2 Mol. HBr unter Bildung eines harzartigen Rückstandes.

Verbindung $C_{13}H_{11}O_4P$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Xanthen in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid, filtriert nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt ab und zersetzt es mit Eiswasser; man reinigt durch wiederholtes Lösen in kalter Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure und schließlich durch Umkrystallisieren aus Alkohol (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 281). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 255—260°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. Wird von rauchender Salzsäure nicht zerlegt, zerfällt aber beim Behandeln mit verd. Salpetersäure leicht in Phosphorsäure und Xanthon. — $(NH_4)_2C_{13}H_9O_4P$ (über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet). Weiße Nadeln. — $Ag_2C_{13}H_9O_4P$. Voluminöser Niederschlag.

---

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BAEYER, *A.* **372**, 138, von DHAR, *Soc.* **117**, 1063 und von LE FÈVRE, *Soc.* **1928**, 3249.

9-Halogen-xanthene $C_{13}H_9OHlg$. Vgl. dazu die Salze des Xanthydrols, S. 129.

x.x-Dichlor-xanthen $C_{13}H_8OCl_2$. *B.* Aus Xanthen und Sulfurylchlorid (PERATONER, *G.* **28** I, 237). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149°. Wird in essigsaurer Lösung durch Chromsäure zu einer chlorhaltigen Verbindung (F: 181°) oxydiert.

x.x.x.x.x.x-Hexabrom-xanthen $C_{13}H_4OBr_6$. *B.* Entsteht neben Heptabromxanthen (s. u.) beim Übergießen von in Wasser suspendiertem Xanthen mit Brom (SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* **10**, 1401). — Citronengelbe Tafeln (aus Benzol). Schwärzt sich bei 220° bis 230°, ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen. Schwerer löslich als Heptabromxanthen.

x.x.x.x.x.x.x-Heptabrom-xanthen $C_{13}H_3OBr_7$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 136°; löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Chloroform, wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser (SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* **10**, 1401).

Dibenzothiopyran, Dibenzopenthiophen, Thioxanthen $C_{13}H_{10}S = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{S}{>}C_6H_4$. Bezifferung der vom Namen „Thioxanthen" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — *B.* Beim Durchleiten von Phenyl-o-tolyl-sulfid (Bd. VI, S. 371) durch eine schwachrotglühende Röhre (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* **263**, 14). Beim Erhitzen von Thioxanthon (Syst. No. 2467) mit 50—57%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 160° bis 180° (GR., SCH., *A.* **263**, 12). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol + Chloroform). F: 128°. Kp_{730}: 340°. Sublimiert leicht. Wenig löslich in kaltem, besser in heißem Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber bis gelblichroter Farbe und schwacher Fluorescenz. — Wird durch Chromsäure in Eisessig zu Thioxanthon-S-dioxyd (Syst. No. 2467) oxydiert.

Thioxanthen-S-dioxyd, 2.2'-Methylen-diphenylsulfon $C_{13}H_{10}O_2S = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{SO_2}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Diphenylmethan (Bd. V, S. 588) durch Chlorsulfonsäure (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 408; SCHENK, *C.* **1909** II, 985). Beim Erhitzen von Thioxanthon-S-dioxyd (Syst. No. 2467) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 160—170° (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* **263**, 15). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170° (L.), 170° (G., SCHU.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig (L.), schwer in kaltem Alkohol und kaltem Äther (G., SCHU.). — Gibt durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Thioxanthon-S-dioxyd (L.; G., SCHU.).

3. ***3-Methyl-6.7-benzo-cumaron*[1], *4-Methyl-[naphtho-1'.2':2.3-furan]*[2]** $C_{13}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthoxyaceton (Bd. VI, S. 608) durch konz. Schwefelsäure (STOERMER, *A.* **312**, 313). Durch Erhitzen von [2-Acetyl-naphthyl-(1)]-oxyessigsäure (Bd. VIII, S. 150) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 908). Aus 3-Methyl-6.7-benzo-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2580) durch trockne Destillation oder besser aus ihrem Äthylester durch Eindampfen mit alkoh. Kali zur Trockne und Destillieren des Rückstandes (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* **19**, 1303). — Weiße Krystallmasse. F: 34—35° (H., PF.), 38° (v. K., T.). Kp: 297—299° (H., PF.); Kp_{730}: 302—304° (v. K., T.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (H., PF.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H., PF.). Die grünlichgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grün, dann intensiv purpurviolett und beim Verdünnen mit Wasser wieder grün (H., PF.; ST.). Die grünlichgelbe, grün fluorescierende Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure färbt sich durch Eisenchlorid grün und nimmt eine intensive dunkelgrüne Fluorescenz an (v. K., T.). Reduziert beim Kochen wäßr. Silbernitratlösung (H., PF.).

4. ***3-Methyl-4.5-benzo-cumaron*[1], *4-Methyl-[naphtho-2'.1':2.3-furan]*[2]** $C_{13}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthoxyaceton (Bd. VI, S. 643) und konz. Schwefelsäure (STOERMER, *A.* **312**, 312). Bei der trocknen Destillation der mit Kalk gemischten 3-Methyl-4.5-benzo-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2580) (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* **19**, 1305). — Blättchen (aus Alkohol) von eigentümlichen, schwach naphthalinähnlichem Geruch. F: 59° (H., PF.). Die grünlichblaue Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen tiefblau mit dunkelroter Fluorescenz, auf Zusatz von Wasser verschwindet die letztere und die Farbe wird grün (ST.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{13}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. F: 156° (ST.).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

3. Stammkerne $C_{14}H_{12}O$.

1. ***α.α-Diphenyl-äthylenoxyd*** $C_{14}H_{12}O = H_2C\overset{}{\underset{O}{\frown}}C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-α.α-diphenyl-äthan (Bd. VI, S. 685) und Natriumalkoholat in absol. Alkohol (KLAGES, KESSLER, *B.* **39**, 1754). — Farblose, stechend riechende Krystalle (aus Alkohol). F 56°. Färbt sich an der Luft gelb. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Gibt beim Erhitzen mit konz. Disulfitlösung (unter Umlagerung) die Disulfitverbindung des Diphenylacetaldehyds (Bd. VII, S. 438).

Als α.α-Diphenyl-äthylenoxyd $H_2C\underset{O}{\frown}C(C_6H_5)_2$ wurde von PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 2062 die Verbindung $C_{14}H_{12}O$ aufgefaßt, die sie aus salzsaurem Aminomethyl-diphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 713) mit Natriumnitrit und Essigsäure erhielten. Von BETTZIECHE, *H.* **140** [1924], 274, 276, von MCKENZIE, WILLS, *Soc.* **127** [1925], 284 und von TIFFENEAU, ORECHOW, ROGER, *Bl.* [4] **49** [1931], 1758 wurde gezeigt, daß die Verbindung $C_{14}H_{12}O$ von PAAL, WEIDENKAFF Desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 431) gewesen ist.

2. ***2-Phenyl-cumaran*** [1]) $C_{14}H_{12}O = C_6H_4{<}^{CH_2}_{O}{>}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd-benzyläther (Bd. VIII, S. 44) mit granuliertem Natrium im Wasserstoffstrom (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3983). Entsteht in geringer Menge neben 2-Oxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 682) bei der Reduktion von 2-Phenyl-cumaron (S. 78) in absol. Alkohol mit Natrium (ST., R., *B.* **36**, 3982). — Weiße Krystalle. F: 32—33°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe.

3. ***3-Phenyl-cumaran*** [1]) $C_{14}H_{12}O = C_6H_4{<}^{CH(C_6H_5)}_{O}{>}CH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Phenyl-cumaron (S. 78) in absol. Alkohol mit Natrium (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4006). Bei der Reduktion von 2-Chlor-3-phenyl-cumaron (S. 79) (ST., REUTER, *B.* **36**, 3984) oder 2-Brom-3-phenyl-cumaron (S. 79) (ST., KIPPE, *B.* **36**, 4008) in siedender absolut-alkoholischer Lösung mit Natrium. — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 38,5°; Kp_{14}: 167° (korr.) (ST., R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird beim Stehen schwach gelblich (ST., R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid eine braungrüne Färbung, die beim Stehen schmutziggrün wird (ST., R.). Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in β-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687), Phenol und die Verbindung $C_{14}H_{14}O$ (s. u.) übergeführt (ST., R.; ST., K.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kali unter Druck auf 200° Essigsäure, 2-Oxy-diphenylessigsäure (Bd. X, S. 341) und α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 694) (ST., K., *B.* **36**, 3999).

Verbindung $C_{14}H_{14}O = C_{14}H_{13}\cdot OH$ [2]). *B.* Bei 6-stdg. Kochen des 3-Phenyl-cumarans mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) neben Phenol und β-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687) (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3985; ST., KIPPE, *B.* **36**, 4008). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63° (ST., R.).

Carbanilsäureester der Verbindung $C_{14}H_{14}O$, $C_{21}H_{19}O_2N = C_{14}H_{13}O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol und Alkohol). F: 139° (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3986).

4. ***2.7-Dimethyl-diphenylenoxyd*** [3]) $C_{14}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 261), gießt die erhaltene Diazoniumsalzlösung auf Kupferpaste und destilliert nach einigem Stehen mit Wasserdampf (NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 3336). — Angenehm riechende Blättchen (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser.

5. ***3.6-Dimethyl-diphenylenoxyd*** [3]) [4]) $C_{14}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol (Bd. VI, S. 389) mit Zinkchlorid auf 300° (BUCH, *B.* **17**, 2638). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F: 165°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mäßig löslich in Alkohol.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

[2]) Diese Verbindung ähnelt dem nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 901; *A. ch.* [10] **8**, 290 dargestellten β.β-Diphenyl-äthylalkohol (Redaktion dieses Handbuchs).

[3]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylenoxyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 70.

[4]) Zur Zusammensetzung und Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SABATIER, MAILHE, *C. r.* **151**, 494.

4. Stammkerne $C_{15}H_{14}O$.

1. *α-Methyl-α'.α'-diphenyl-äthylenoxyd (?)*[1], *α.α-Diphenyl-propylenoxyd (?)*[1] $C_{15}H_{14}O = CH_3 \cdot HC\overset{}{\underset{O}{-}}C(C_6H_5)_2$(?). *B.* Durch Erhitzen von α-Oxy-β-phenoxy-α.α-diphenyl-propan (Bd. VI, S. 1011) mit alkoh. Kali unter Druck auf 220°, neben anderen Produkten (STOERMER, *B.* **39**, 2301). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 67°. Siedet etwas oberhalb 300° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform; löslich in Ligroin und Petroläther; schwer löslich in Wasser. Gibt beim Schütteln mit konz. Salzsäure α-Chlor-β-oxy-α.α-diphenyl-propan (Bd. VI, S. 688).

2. *2-Phenyl-chroman*[2], *Flavan* (zu dieser Bezeichnung vgl. FEUERSTEIN, MUSCULUS, *B.* **34**, 412) $C_{15}H_{14}O = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{O — CH \cdot C_6H_5}$. Die vom Namen „Flavan" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert[3]. — *B.* Bei 4-stündigem Kochen von 2 g α-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohol (Bd. VI, S. 1010) mit 10 g 2%iger methylalkoholischer Salzsäure (HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 380). — Weiße Krystalle (aus Methylalkohol). F: 44—45°; 1 g löst sich bei 18° in 7 ccm Alkohol; sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Ligroin (H., B.).

3. *5-Benzyl-cumaran*[4] $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Benzoyl-cumaran (Syst. No. 2467) in absolut-alkoholischer Lösung mit Natrium (MARSCHALK, *B.* **42**, 4486). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 61°. Flüchtig mit Wasserdampf. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb, nach Zusatz von Eisenchlorid grün.

4. *5-Methyl-3-phenyl-cumaran*[4] $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Chlor-5-methyl-3-phenyl-cumaron (S. 79) mit Natrium und Alkohol (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4001). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57°. Kp_{18}: 184°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Beim Versetzen in wäßr. Suspension mit Eisenchloridlösung und Unterschichten mit konz. Schwefelsäure bildet sich eine violette Zone. — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Kali unter Druck in α-Phenyl-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 699) über.

5. *2.7-Dimethyl-xanthen* $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation des Aluminiumsalzes des p-Kresols (Bd. VI, S. 389), neben p-Kresol und p.p-Ditolyläther (Bd. VI, S. 394) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 8; vgl. MÖHLAU, *B.* **49** [1916], 169; RUSSIG, *Z. Ang.* **32** [1919], 38). Man reduziert 2.7-Dimethyl-xanthon (Syst. No. 2467) in alkoh. Lösung mit nascierendem Wasserstoff zum entsprechenden Xanthydrol und leitet in die kochende alkoholische Lösung des letzteren Chlorwasserstoff ein (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **136**, 1569; *Bl.* [3] **31**, 261). — Weiße Schuppen oder Platten (aus Alkohol). F: 165° (F., R.), 168° (G., T.). Kp: 307° (G., T.). Sublimierbar (G., T.). Absoluter Alkohol löst bei 20° 0,4%, bei Siedehitze 2,5%, Benzol löst bei 21° 3,3% (G., T.).

6. *3.6-Dimethyl-xanthen*, *α-Pyrokresol* $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ZMERZLIKAR, *M.* **31** [1910], 902; MÖHLAU, *B.* **49** [1916], 169; RUSSIG, *Z. Ang.* **32** [1919], 38. — *B.* Entsteht neben β- und γ-Pyrokresol (S. 77) bei der trocknen Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer, aus dem es, ebenso wie β- und γ-Pyrokresol, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenol und Kresol gewonnen wird (SCHWARZ, *B.* **15**, 2201; **16**, 2141). Entsteht bei der trocknen Destillation des Aluminiumsalzes des Thymols (Bd. VI, S. 532), neben Propylen, m-Kresol und m.m-Ditolyläther (Bd. VI, S. 377) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **41**, 11). — Tafeln (aus Alkohol), silberweiße Blättchen (aus Benzol). F: 200° (G., T.). Erstarrungspunkt: 195° (SCH., *B.* **15**, 2203; vgl. a. RUSSIG, *Z. Ang.* **32**, 38). Sublimiert äußerst leicht (G., T.; SCH., *B.* **15**, 2203). Absoluter Alkohol löst bei 20° 0,17% und bei Siedehitze 1%; Benzol löst bei 21° 0,93% (G., T.). Unlöslich in

---

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] LAGRAVE, *A. ch.* [10] **8**, 389.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.

[3]) Vgl. auch die Anmerkung bei Flavon, Syst. No. 2468.

[4]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

Alkalien (G., T.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder in Eisessig mit Chromsäure 3.6-Dimethyl-xanthon (Syst. No. 2467) (SCH., *B.* **15**, 2204; **16**, 2142; Z., *M.* **31**, 899, 902). Verändert sich nicht durch Destillation über stark erhitzten Zinkstaub (SCH., *B.* **15**, 2203). Gibt in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff beim Einleiten von Chlor x.x.x-Trichlor-3.6-dimethyl-xanthen (s. u.) (BOTT, MILLER, *Soc.* **55**, 52). Behandelt man 3.6-Dimethylxanthen mit überschüssigem Brom in Eisessig und wäscht das Reaktionsprodukt mit Alkohol, so erhält man x.x-Dibrom-[3.6-dimethyl-xanthen] (s. u.) (SCH., *B.* **16**, 2143).

x.x.x-Trichlor-[3.6-dimethyl-xanthen] $C_{15}H_{11}OCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3.6-Dimethyl-xanthen (S. 76) in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (BOTT, MILLER, *Soc.* **55**, 52). — Weiße Nadeln (aus Benzol). Fängt gegen 225° zu schmelzen an. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform, leicht löslich in heißem Benzol.

x.x-Dibrom-[3.6-dimethyl-xanthen] $C_{15}H_{12}OBr_2$. *B.* Man versetzt 3.6-Dimethylxanthen (S. 76), gelöst in kochendem Eisessig, mit einer Lösung von Brom in Eisessig, filtriert den entstehenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol und krystallisiert mehrmals aus Benzol um (SCHWARZ, *B.* **16**, 2143). — Weiße Blättchen. F: 215°; Erstarrungspunkt 209°.

7. ***4.5-Dimethyl-xanthen*** $C_{15}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MÖHLAU, *B.* **49** [1916], 169; RUSSIG, *Z. Ang.* **32** [1919], 39. — *B.* Bei der trocknen Destillation des Aluminiumsalzes des o-Kresols (Bd. VI, S. 349), neben o-Kresol und o.o-Ditolyläther (Bd. VI, S. 353) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **49**, 29). — Tafeln (aus Alkohol).

CH₂ / O / CH₃ CH₃

8. ***x.x-Dimethyl-xanthen, β-Pyrokresol*** $C_{15}H_{14}O = C_{13}H_8O(CH_3)_2$. Zur Zusammensetzung vgl. SCHWARZ, *B.* **16**, 2141. — *B.* s. im Artikel 3.6-Dimethyl-xanthen (S. 76). — Erstarrt bei 124° (SCHWARZ, *B.* **15**, 2203), 128° (SCH., *B.* **16**, 2141). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit CrO_3 in Eisessig das entsprechende Dimethylxanthon (Syst. No. 2467) (SCH., *B.* **15**, 2204). Verändert sich nicht bei der Destillation über Zinkstaub (SCH., *B.* **15**, 2203).

9. ***x.x-Dimethyl-xanthen, γ-Pyrokresol*** $C_{15}H_{14}O = C_{13}H_8O(CH_3)_2$. Zur Zusammensetzung und Molekulargröße vgl. SCHWARZ, *B.* **16**, 2141, 2144. — *B.* s. im Artikel 3.6-Dimethyl-xanthen (S. 76). — Nadeln (aus Ligroin). Erstarrt bei 104—105°; leichter löslich als α-Pyrokresol; sublimiert nicht (SCH., *B.* **15**, 2203). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit CrO_3 in Eisessig das entsprechende Dimethylxanthon (Syst. No. 2467) (SCH., *B.* **15**, 2204). Verändert sich nicht bei der Destillation über Zinkstaub (SCH., *B.* **15**, 2203).

5. Stammkerne $C_{16}H_{16}O$.

1. ***α.α'-Diphenyl-tetramethylenoxyd, 2.5-Diphenyl-furantetrahydrid, 2.5-Diphenyl-tetrahydrofuran*** $C_{16}H_{16}O = \begin{array}{c} H_2C\text{——}CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Eintragen von wenig mehr als der theoretischen Menge Natrium in eine heiße alkoholische Lösung von 2.5-Diphenyl-furan (S. 81) (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3057; PERKIN, SCHLOESSER, *Soc.* **57**, 955). — Dickflüssig. Kp: 320—322°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser (K., PA.). Wird durch Kochen mit Phosphortrichlorid oder Acetylchlorid nicht merklich angegriffen (K., PA.).

3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-furantetrahydrid, 3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-tetrahydrofuran $C_{16}H_{14}OBr_2 = \begin{array}{c} BrHC\text{——}CHBr \\ C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Bromieren von 2.5-Diphenyl-2.5-dihydro-furan (S. 79) in Schwefelkohlenstoff in der Kälte (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 215). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 110—111°.

2. ***1.3.6.8-Tetramethyl-diphenylenoxyd***[1]) $C_{16}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl (Bd. VI, S. 1015) im Verbrennungsofen (am besten in Mischung mit Sand) bis zur schwachen Rotglut (BAMBERGER, BRUN, *B.* **40**, 1952). — Weiße Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 90—90,5°. Leicht löslich in Äther, Aceton und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Wasser. Rasch mit Dampf flüchtig. Unlöslich in Alkalien.

CH₃ CH₃ / O / CH₃ CH₃

[1]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylenoxyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 70.

6. **α.α.β- oder α.β.β-Trimethyl-α'.α'-diphenyl-trimethylenoxyd** $C_{18}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke) oder $(C_6H_5)_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3$ (O-Brücke). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt. — *B.* Bei Belichtung eines Gemisches von Benzophenon und Trimethyläthylen (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** I, 348). — Krystalle (aus Essigester). Monoklin (ZAMBONINI, *G.* **39** I, 349). F: 110—111°; siedet bei 305—310° unter geringer Zers.; unlöslich in Wasser, löslich in Petroläther, leicht löslich in den übrigen organischen Solvenzien (P., CH.). — Wird beim Kochen am Rückflußkühler sowie beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° in Benzophenon und Trimethyläthylen gespalten (P., CH.). Beständig gegen konz. Salpetersäure und Kaliumpermanganat (P., CH.). Bei der Einw. von Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht Benzophenon (P., CH.). Liefert mit Brom in essigsaurer Lösung β-Benzpinakolin (Bd. VII, S. 544) (P., CH.). Wird bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{22}$ (Bd. V, S. 623) übergeführt (P., CH.).

7. **1.8-Dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthen** $C_{21}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst das durch Reduktion von 1.8-Dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthon (Syst. No. 2467) in alkoh. Lösung mit nascierendem Wasserstoff entstehende 1.8-Dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthydrol in konz. Salzsäure und gießt die salzsaure Lösung des 1.8-Dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthyliumchlorids in siedenden Alkohol, oder man leitet in die alkoh. Lösung des 1.8-Dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthydrols Chlorwasserstoff ein und kocht die Lösung einige Minuten (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **136**, 1567; *Bl.* [3] **31**, 263). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 164,5°.

[Formel: CH_3, CH_3, CH_2, O, $(CH_3)_2CH$, $CH(CH_3)_2$]

K. Stammkerne $C_nH_{2n-18}O$.

1. **Pseudodiphenylenketon** $C_{13}H_8O$, s. nebenstehende Formel. Das von KERP (*B.* **29**, 228) durch Destillation von diphensaurem Calcium neben Diphenylenketon (Bd. VII, S. 465) erhaltene und als Pseudodiphenylenketon beschriebene Produkt ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von PUMMERER (*B.* **45**, 294) als ein Gemisch von Diphenylenketon, einem roten Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{14}$ (Rubicen) und einer farblosen, nicht näher beschriebenen Verbindung erkannt worden.

[Formel: O, CH, (?)]

2. **Stammkerne** $C_{14}H_{10}O$.

1. *2-Phenyl-cumaron*[1] $C_{14}H_{10}O = C_6H_4<^{CH}_{O}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[2-acetoxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 682) beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 826). Man erhitzt eine Lösung von 3.6 g Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31), 6 g Phenylchloressigsäure (Bd. IX, S. 449) und 2,9 g Natriumhydroxyd in 8 g Wasser und 14 g Alkohol 9 Stunden im geschlossenen Rohr auf ca. 195° (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3981). Beim Erhitzen des Lactons der 2-Oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit Phosphortribromid auf 200—220° im geschlossenen Rohr, neben 3-Phenylcumaron (s. u.) (ST., *B.* **36**, 3990; ST., KIPPE, *B.* **36**, 4006). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Riecht schwach nach Hyazinthen (ST., R.). F: 120° (ST., KI.), 120—121° (ST., R.; v. KO., T.). Mit Wasserdampf flüchtig (ST., R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit anfangs citronengelber, später grüner Farbe, die beim Erwärmen unter Auftreten einer blauen Fluorescenz verschwindet (ST., R.; ST., KI.). Wird durch Natrium in absol. Alkohol zu 2-Phenyl-cumaran (S. 75) und 2-Oxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 682) reduziert (ST., R.; ST., KI.). Entfärbt Bromwasser (ST., R.).

5-Brom-2-phenyl-cumaron[1] $C_{14}H_9OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54) und Phenylchloressigsäure (Bd. IX, S. 449) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge im Druckrohr auf ca. 195° (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3982). — F: 148°.

[Formel: Br, CH, C·C_6H_5, O]

2. *3-Phenyl-cumaron*[1] $C_{14}H_{10}O = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{O}>CH$. *B.* Aus α.β-Dibrom-α-phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 684) beim Digerieren mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade oder bei der trocknen Destillation (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**,

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

4005). Aus der niedrigerschmelzenden Form des β-Brom-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylens (Bd. VI, S. 695) beim Kochen mit verd. Natronlauge (ST., SIMON, *A.* **342**, 11). Aus dem Gemisch der stereoisomeren β-Brom-α-phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthylene (Bd. VI, S. 695) beim Kochen mit verd. Kalilauge, neben anderen Produkten (ST., S., *A.* **342**, 9). Bei gelindem Erhitzen von 3-Äthoxy-3-phenyl-cumaran (S. 130) (ST., K., *B.* **36**, 4004). Beim Kochen des 3-Äthoxy-3-phenyl-cumarans mit verd. Schwefelsäure (ST., K., *B.* **36**, 4005). Beim Erhitzen des Lactons der 2-Oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit Phosphortribromid auf 200° (weniger gut mit Phosphorpentasulfid) (ST., *B.* **36**, 3987; ST., K., *B.* **36**, 4006). — Stark lichtbrechendes Öl oder Krystalle vom Schmelzpunkt 42°; Kp_{15}: 177—178°; Kp_{760}: 316—317° (korr.); D^{19}: 1,1449 (ST., K.). Kalte konzentrierte Schwefelsäure färbt orangerot; die Färbung verschwindet beim Erwärmen unter Auftreten einer blauen Fluorescenz (ST., K.). — Wird durch Natrium und Alkohol zu 3-Phenyl-cumaran (S. 75) reduziert (ST., K.).

2-Chlor-3-phenyl-cumaron[1]) $C_{14}H_9OCl = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{O}{>}CCl$. *B.* Bei 9-stündigem Erhitzen des Lactons der 2-Oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr auf 135° (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3983). — Öl. Kp_{13}: 179° (korr.); Kp_{18}: 191°. Ist flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit orangegelber, beim Erwärmen mit schwach weinroter Farbe. Wird durch Natrium und Alkohol zu 3-Phenyl-cumaran (S. 75) reduziert.

2-Brom-3-phenyl-cumaron[1]) $C_{14}H_9OBr = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{O}{>}CBr$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentasulfid auf das Lacton der 2-Oxy-diphenylbromessigsäure (Syst. No. 2467) (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4007). — Öl. Kp_{20}: 189—191°. Wird durch Natrium und Alkohol zu 3-Phenyl-cumaran reduziert.

3. ***9-Methylen-xanthen*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{O}{>}C_6H_4$.

9-Methylen-thioxanthen $C_{14}H_{10}S = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{S}{>}C_6H_4$. *B.* Durch längeres Erwärmen von 9-Methyl-thioxanthydrol-methyläther (S. 131) auf 50—60° (DECKER, V. FELLENBERG, *B.* **38**, 2511). — Gelbes Öl; unterhalb —17° erstarrt ein Teil, der dann erst wieder bei 45° schmilzt. Löst sich in Mineralsäuren unter Bildung roter 9-Methyl-thioxanthylium-salze (S. 131). Oxydiert sich leicht an der Luft zu Thioxanthon (Syst. No. 2467).

3. Stammkerne $C_{15}H_{12}O$.

1. ***2-Phenyl-benzopyran, 2-Phenyl-[1.4-chromen]***[2]), ***Flaven*** (zu dieser Bezeichnung vgl. FEUERSTEIN, V. KOSTANECKI, *B.* **31**, 711 Anm.; vgl. dagegen BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1192) $C_{15}H_{12}O = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{O\text{—}C\cdot C_6H_5}$. Die vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert[3]).

2. ***5-Methyl-3-phenyl-cumaron***[1]) $C_{15}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel.

2-Chlor-5-methyl-3-phenyl-cumaron[1]) $C_{15}H_{11}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 9-stündigem Erhitzen des Lactons der 6-Oxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit Phosphoroxychlorid auf 130° unter Druck (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4001). — Nadeln. F: 66,5°. Kp_{16}: 194°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure in der Wärme intensiv rot. Gibt mit Natrium und Alkohol 5-Methyl-3-phenyl-cumaran (S. 76).

4. Stammkerne $C_{16}H_{14}O$.

1. ***2.5-Diphenyl-furan-dihydrid-(2.5), 2.5-Diphenyl-2.5-dihydro-furan*** $C_{16}H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC{=}CH}{C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Einw. von Soda oder Natriumacetat, am besten von methylalkoholischer Kalilauge (1 bis 2 Mol.-Gew. KOH) auf γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 701) (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 210). — Schwach

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[2]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.
[3]) Vgl. auch die Anmerkung bei Flavon, Syst. No. 2468.

gelbliche Krystallkörner (aus Methylalkohol). F: 88—89°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwerer in kaltem Methylalkohol. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren, wird flüssig und riecht dann nach Benzaldehyd. Gibt mit 2 At.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstofflösung 3.4-Dibrom-2.5-diphenyl-furantetrahydrid (S. 77). Liefert mit überschüssigem Bromdampf 3.4-Dibrom-2.5-bis-[4-brom-phenyl]-furan (S. 82) und 3.4-Dibrom-2-[4-brom-phenyl]-5-[2.4- oder 3.4-dibrom-phenyl]-furan (S. 82).

2. ***3-Methyl-2-benzyl-cumaron***[1]) $C_{16}H_{14}O = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{O}>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{16}H_{14}O$, die möglicherweise als 3-Methyl-2-benzyl-cumaron aufzufassen ist, s. Bd. VIII, S. 119.

3. ***[Indeno-1'.2':2.3-chromen]-dihydrid-(2.3)***[2]), 1.2-Hydrindochroman $C_{16}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 g 1-Oxy-2-[2-oxy-benzyl]-hydrinden (Bd. VI, S. 1028) beim Digerieren mit 10 ccm Acetylchlorid (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1077, 1090). — Prismen (aus Alkohol). F: 61°. Sublimiert leicht.

4. ***9.10-Oxido-9.10-dimethyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), α.α'-Dimethyl-α.α'-diphenylen-äthylenoxyd*** $C_{16}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(CH_3) \\ C_6H_4\cdot C(CH_3) \end{matrix}>O$. Diese Konstitution wurde von ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 245, 249 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von MEERWEIN, *A.* **396** [1913], 249 als Dimethylphenanthron $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$ erkannt worden ist. — *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1029) mit Phosphorpentachlorid, neben 10-Chlor-10-methyl-9-methylen-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 680), oder durch Einw. von konz. Schwefelsäure in heißer essigsaurer Lösung (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 249). — Farblose Nadeln oder Prismen aus verd. Essigsäure oder verd. Alkohol. F: 75°; ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin (Z., T.). — Liefert mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Gegenwart von rotem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 150—160° 9.10-Dimethyl-phenanthren (Bd. V, S. 680) (Z., T.; vgl. M., *A.* **396** [1913], 249 Anm. 1).

5. **9.10-Oxido-9.10-diäthyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), α.α'-Diäthyl-α.α'-diphenylen-äthylenoxyd** $C_{18}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(C_2H_5) \\ C_6H_4\cdot C(C_2H_5) \end{matrix}>O$. Diese Konstitution wurde von ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 253 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von MEERWEIN, *A.* **396** [1913], 249 als Diäthylphenanthron $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$ erkannt worden ist. — *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1030) in heißem Eisessig mit etwas konz. Schwefelsäure (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 253). — Tafeln oder Prismen (aus Essigsäure). F: 65°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und heißem Eisessig (Z., T.).

6. **9.10-Oxido-9.10-dipropyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), α.α'-Dipropyl-α.α'-diphenylen-äthylenoxyd** $C_{20}H_{22}O = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \\ C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \end{matrix}>O$. Diese Konstitution wurde von ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 255 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von MEERWEIN, *A.* **396** [1913], 249 als Dipropylphenanthron $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$ erkannt worden ist. — *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-dipropyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1030) in heißem Eisessig mit etwas konz. Schwefelsäure (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 255). — Tafeln oder Prismen (aus Essigsäure). F: 83° (Z., T.). Wird mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor bei 200° nicht verändert (Z., T.).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

L. Stammkerne $C_nH_{2n-20}O$.

1. Stammkerne $C_{16}H_{12}O$.

1. ***2.4-Diphenyl-furan, α.β'-Diphenyl-furan*** $C_{16}H_{12}O$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}CH\\ \quad\;\; HC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$

B. Beim 10-stündigen Erhitzen von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) im geschlossenen Rohr auf 310°, neben Dypnon (Bd. VII, S. 485), 1.3.5-Triphenyl-benzol (Bd. V, S. 737) und anderen Produkten (ENGLER, DENGLER, *B.* **26**, 1446). Beim Erhitzen von Dypnon auf 300° neben anderen Produkten (DELACRE, *Bull. Acad. roy Belgique* [3] **26**, 541). Beim Erhitzen von Dypnon mit Nitrobenzol auf 250° (E., DEN., *B.* **26**, 1447). — Blätter (aus Alkohol). F: 109° (E., DEN.), 110,5° (DEL.). Leicht löslich mit intensiv blauer Fluorescenz in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin, Benzol und konz. Schwefelsäure (E., DEN.). Unbeständig (E., DEN.).

2.4-Diphenyl-thiophen, α.β'-Diphenyl-thiophen $C_{16}H_{12}S$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}CH\\ \quad\;\; HC\cdot S\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$.

B. Neben Äthylbenzol und wenig 2.5-Diphenyl-thiophen (S. 82) beim Erhitzen von Styrol (Bd. V, S. 474) mit Schwefel auf 230° (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 894). Aus Acetophenon (Bd. VII, S. 271), farblosem festem Schwefelammonium und etwas Wasser bei 210° unter Druck, neben 2.5-Diphenyl-thiophen und anderen Produkten (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193). Entsteht neben Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und 2.5-Diphenyl-thiophen bei 6—8-stündigem Erhitzen von 50 g Zimtsäure (Bd. IX, S. 573) mit 40 g Schwefel auf 240°; man destilliert das Produkt mit etwas Eisenpulver und krystallisiert das Destillat wiederholt aus Aceton um; hierbei scheidet sich zunächst 2.5-Diphenyl-thiophen aus (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 891). Beim Erhitzen der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 2681), neben Thioacetophenon, Schwefelwasserstoff und Styrol (B., F., *B.* **28**, 893, 905). — $\begin{array}{l}(C_6H_5)(CH_3)C\text{——}S\text{——}C(CH_3)\cdot C_6H_5\\ \quad\quad\quad\;\; S\cdot C(C_6H_5):CH\end{array}$ Tafeln (aus Alkohol). F: 119—120° (B., F., *B.* **28**, 893), 124° (W., M.). Leicht löslich in Aceton (B., F., *B.* **28**, 893; W., M.), Chloroform, Eisessig (B., F., *B.* **28**, 893) und Alkohol (W., M.).

2. ***2.5-Diphenyl-furan, α.α'-Diphenyl-furan*** $C_{16}H_{12}O$ = $\begin{array}{l}\quad\;\; HC\text{——}CH\\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$.

B. Bei 1-stündigem Erhitzen von Diphenacyl (Bd. VII, S. 773) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—150° (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3057). Aus 5-Oxo-2-phenyl-4-benzoyl-furan-dihydrid-(4.5) $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{——}CH\\ \quad\quad\quad OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 2484) bei Destillation über Zinkstaub (K., PA., *B.* **21**, 1490) oder, neben wenig 2.5-Diphenyl-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2582), beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (K., PA., *B.* **21**, 1490). Aus 2.5-Diphenyl-furan-carbonsäure-(3) bei Destillation über Zinkstaub (K., PA., *B.* **21**, 1490). Beim Erhitzen von 2.5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 2603), neben 2.5-Diphenyl-furan-carbonsäure-(3) (PERKIN, SCHLOESSER, *Soc.* **57**, 954). — Blätter oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91° (K., PA., *B.* **21**, 1491), 88—89° (PE., SCH.). Kp: 343—345°; unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin (K., PA., *B.* **21**, 1491). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; die Lösung wird beim Erhitzen rotbraun und fluoresciert blaugrün (K., PA., *B.* **21**, 3057). — Wird in heißer alkoholischer Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge Natrium in 2.5-Diphenyl-furantetrahydrid (S. 77) (K., PA., *B.* **21**, 3057; vgl. PE., SCH.), mit einem Überschuß von Natrium in α.α'-Diphenyl-furan-oktahydrid (S. 68) übergeführt (PE., SCH.).

2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-furan $C_{16}H_{10}OBr_2$ = $\begin{array}{l}\quad\quad HC\text{——}CH\\ C_6H_4Br\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4Br\end{array}$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 3.4-Dibrom-2.5-bis-[4-brom-phenyl]-furan (S. 82) in Eisessig mit Zinkstaub (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 214). — Blättchen (aus Eisessig). F: 201°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig zu 4-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 351) oxydiert.

3-Brom-2.5-bis-[4-brom-phenyl]-furan $C_{16}H_9OBr_3$ = $\begin{array}{l}\quad\quad HC\text{——}CBr\\ C_6H_4Br\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4Br\end{array}$.

B. Beim Stehen von 3.4-Dibrom-2.5-bis-[4-brom-phenyl]-furan (S. 82) mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte (TH., R., *A.* **306**, 213). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 134°. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Alkohol.

3.4-Dibrom-2.5-bis-[4-brom-phenyl]-furan $C_{16}H_8OBr_4$ = $\begin{matrix} BrC - CBr \\ C_6H_4Br \cdot \overset{\|}{C} \cdot O \cdot \overset{\|}{C} \cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf fein gepulvertes 2.5-Diphenyl-furan-dihydrid-(2.5) (S. 79) (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 211) oder auf 2.5-Diphenyl-furan (S. 81) (PERKIN, SCHLOESSER, *Soc.* **57**, 954; vgl. TH., R., *A.* **306**, 202 Anm.). — Nadeln (aus Benzol). F: 190—191° (P., SCH.), 191° (TH., R.). Schwer löslich in Alkohol, Petroläther, leicht in siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff (P., SCH.). Sublimierbar; sehr beständig (P., SCH.). — Wird durch Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zu 4-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 351) oxydiert (TH., R.).

3.4-Dibrom-2-[4-brom-phenyl]-5-[2.4- oder 3.4-dibrom-phenyl]-furan $C_{16}H_7OBr_5$ = $\begin{matrix} BrC - CBr \\ C_6H_3Br_2 \cdot \overset{\|}{C} \cdot O \cdot \overset{\|}{C} \cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Aus 2.5-Diphenyl-furan-dihydrid-(2.5) (S. 79) oder 2.5-Diphenyl-furan (S. 81) bei 48-stdg. Einw. von Bromdampf (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 212). — Nadeln (aus Benzol). F: 209—210°. Wird von alkoh. Kalilauge innerhalb 24 Stunden nicht angegriffen.

2.5-Diphenyl-thiophen, α.α'-Diphenyl-thiophen $C_{16}H_{12}S$ = $\begin{matrix} HC - CH \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} \cdot S \cdot \overset{\|}{C} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben Äthylbenzol und 2.4-Diphenyl-thiophen (S. 81) als Hauptprodukt beim Erhitzen von Styrol (Bd. V, S. 474) mit Schwefel auf 230° (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 895). Aus Acetophenon (Bd. VII, S. 271), farblosem festem Schwefelammonium und etwas Wasser bei 210° unter Druck, neben 2.4-Diphenyl-thiophen und anderen Produkten (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 193). Bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Diphenacyl (Bd. VII, S. 773) mit $1^1/_2$ Tln. Phosphorpentasulfid im geschlossenen Rohr auf 160—180° (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3058). Entsteht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd neben 2.4-Diphenyl-thiophen beim Erhitzen von Zimtsäure (Bd. IX, S. 573) mit Schwefel auf 240° (B., F., *B.* **28**, 892). — Blätter (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 152—153° (K., P.; B., F.), 150,5° (W., M.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (K., P.); weniger löslich in Alkohol und Aceton als 2.4-Diphenyl-thiophen (W., M.). Destilliert unzersetzt (K., P.).

3. ***4.5; 6.7-Dibenzo-cumaran*[1], *[Phenanthreno-9'.10':2.3-furan]-dihydrid-(4.5)*[2], *2.3-Diphenylen-4.5-dihydrofuran*** $C_{16}H_{12}O$, Formel I. *B.* Bei kurzem Kochen des Lactons der [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure (Formel II) (Syst. No. 2485) in alkal. Lösung mit Zinkstaub (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 444, 447). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Eisessig durch heißes Wasser). F: 152°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien, unlöslich in Wasser und Benzin.

I. (Phenanthren-Gerüst mit $-CH_2-CH_2-O-$ Ring) II. $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot CO \\ C_6H_4 \cdot \overset{\|}{C} \cdot O \end{matrix} > CO$

2. 2-Benzhydryl-furan $C_{17}H_{14}O$ = $\begin{matrix} HC - CH \\ H\overset{\|}{C} \cdot O \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Benzhydryl-thiophens).

2-Benzhydryl-thiophen, α-Benzhydryl-thiophen, Diphenyl-α-thienyl-methan $C_{17}H_{14}S$ = $\begin{matrix} HC - CH \\ H\overset{\|}{C} \cdot S \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$[3]. *B.* Beim Mischen von überschüssigem Phosphorpentoxyd mit einem Gemenge aus 2 Tln. Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) und 1 Tl. Thiophen (S. 29); man läßt 24 Stunden im verschlossenen Gefäß stehen, wäscht dann das Produkt mit Wasser und behandelt es mit Äther; die äther. Lösung wird über Calciumchlorid entwässert, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert (LEVI, *B.* **19**, 1624). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in bei 48° schmelzenden Nadeln, die an der Luft rasch verwittern. Blättchen (aus Alkohol). F: 63°. Kp: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

[3]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ANCÍZAR-SORDO, BISTRZYCKI, *Helv. chim. Acta* **14**, 146.

3. Stammkerne $C_{18}H_{16}O$.

1. ***2.4-Di-p-tolyl-furan*** $C_{18}H_{16}O = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{—}CH \\ \quad HC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ (systematische Stammverbindung des 2.4-Di-p-tolyl-thiophens).

2.4-Di-p-tolyl-thiophen, α.β'-**Di-p-tolyl-thiophen** $C_{18}H_{16}S = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{—}CH \\ \quad HC\cdot S\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) mit farblosem festem Schwefelammonium bei 215° unter Druck; man fügt zum Reaktionsprodukt Wasser zu, entfernt das entstandene 1-Methyl-4-äthyl-benzol durch Wasserdampfdestillation, extrahiert p-Tolylessigsäure und deren Amid durch Kochen mit Wasser, kocht den Rückstand in alkoh. Lösung mit Tierkohle und trennt das so erhaltene Gemisch von 2.4-Di-p-tolyl-thiophen und 2.5-Di-p-tolyl-thiophen (s. u.) durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, worin 2.4-Di-p-tolyl-thiophen leichter löslich ist (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* **81**, 75; W., SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 385). — Gelbliche Blätter. F: 145°.

2. ***2.5-Di-p-tolyl-furan, α.α'-Di-p-tolyl-furan*** $C_{18}H_{16}O = \begin{array}{l} \quad HC\text{—}CH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von α.β-Di-p-toluyl-äthan (Bd. VII, S. 777) mit Acetylchlorid (HOLLEMAN, *R.* **6**, 72). — Tafeln (aus Alkohol). F: 164°.

2.5-Di-p-tolyl-thiophen, α.α'-**Di-p-tolyl-thiophen** $C_{18}H_{16}S = \begin{array}{l} \quad HC\text{—}CH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) mit farblosem festem Schwefelammonium und etwas Wasser neben 2.4-Di-p-tolyl-thiophen (s. o.) und anderen Produkten (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 75; W. SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 385). Bei ½-stündigem Erhitzen von 1 Tl. α.β-Di-p-toluyl-äthan (Bd. VII, S. 777) mit 1 Tl. Phosphorpentasulfid im geschlossenen Rohr auf 170—180° (HOLLEMAN, *R.* **6**, 74). — Tafeln (aus Alkohol). F: 171° (Ho.). Sehr wenig löslich in kaltem absolutem Alkohol (Ho.). Gibt mit Isatin und Schwefelsäure eine intensiv dunkelgrüne Färbung (Ho.).

4. Stammkerne $C_{20}H_{20}O$.

1. ***2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-furan, α-tert.-Butyl-α'.β'-diphenyl-furan*** $C_{20}H_{20}O = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}CH \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3)_3 \end{array}$. *B.* Aus β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol (Bd. VII, S. 821) durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1503). — Vierseitige Platten (aus Methylalkohol). F: 68—69,5°. Kp_{12}: 196—199°.

3-Chlor-2-tert.-butyl-4.5-diphenyl-furan $C_{20}H_{19}OCl = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{—}CCl \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3)_3 \end{array}$. *B.* Aus β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol (Bd. VII, S. 821) und überschüssiger alkoholischer Salzsäure (J., M., *Soc.* **85**, 1503). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°.

2. ***[Dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.1'':4.5-furan]-oktahydrid-(5'.6'.7'.8'.5''.6''.7''.8'')***[1], ***Oktahydro-α-dinaphthylenoxyd*** $C_{20}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natrium auf die absolut-amylalkoholische Lösung von α-Dinaphthylenoxyd (S. 88) (HÖNIGSCHMID, *M.* **22**, 575). — Farblose, schwach bläulich fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (H., *M.* **22**, 575). Brom wirkt substituierend und ergibt x.x-Dibrom-oktahydro-α-dinaphthylenoxyd (s. u.) (H., *M.* **23**, 834).

[Formel: H_2C, H_2C, CH_2, CH_2, O, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2]

x.x-Dibrom-oktahydro-α-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{18}OBr_2$. *B.* Aus Oktahydro-α-dinaphthylenoxyd (s. o.) und 4 At.-Gew. Brom in Chloroform unter Kühlung (H., *M.* **23**, 834). — Blättchen (aus Chloroform). F: 251°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform. Ist gegen kochende äthylalkoholische oder amylalkoholische Ätzkalilösung sowie gegen Silbernitratlösung beständig.

---

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

M. Stammkerne $C_nH_{2n-22}O$.

1. Stammkerne $C_{16}H_{10}O$.

1. ***2.3; 5.6-Dibenzo-cumaron*** [1]), ***[(Benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-2''.3'':4.5)-furan]*** [2]), ***Phenylen-β.β-napthylen-oxyd, Brasan*** $C_{16}H_{10}O$; v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **36**, 2197 haben für den Namen „Brasan" die in nebenstehender Formel angegebene Bezifferung eingeführt. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **41**, 2373. — *B.* Aus 3-Oxy-brasan (S. 138) durch Destillation über Zinkstaub (v. K., LA., *B.* **41**, 2376). Durch Destillieren von 3.6'.7'-Trioxy-brasan (S. 184) oder 3.4'.6'.7'-Tetraoxy-brasan (Syst. No. 2445) über Zinkstaub (v. K., LL., *B.* **36**, 2199). Aus 3-Oxy-brasanchinon (Syst. No. 2538) durch Destillation über Zinkstaub (v. K., LA., *B.* **41**, 2376). Durch Destillieren von 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon (Syst. No. 2568) über Zinkstaub (v. K., LL.). — Blätter (aus Alkohol). F: 202° (v. K., LL.; v. K., LA.). Die alkoh. Lösung fluoresciert grünlichblau (v. K., LL.). Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure, die Lösung wird beim Erwärmen erst schwach bläulich, dann schwach rötlich (v. K., LL.).

2. ***Phenylen-β-naphthylen-oxyd*** $C_{16}H_{10}O$, vielleicht der nebenstehenden Formel entsprechend. *B.* Entsteht in äußerst geringer Menge neben viel β-Dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{12}O$ (S. 88) beim Erhitzen von β-Naphthol mit Phenol und Bleioxyd (GRAEBE, v. ARX, *A.* **209**, 145). — Blättchen (aus Toluol + Alkohol). F: 296°. Löslich in Toluol, Eisessig, schwer löslich in Äther, Alkohol. Die Lösungen fluorescieren violett bis blau. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit rosenroter Farbe, die allmählich in Blau übergeht.

Eine vielleicht mit der vorstehend aufgeführten Verbindung identische Verbindung $C_{16}H_{10}O$ wurde erhalten, als das aus Steinkohlenteer gewonnene, bei 330° schmelzende Benzocarbazol $C_{16}H_{11}N$ (Syst. No. 3090) mit Dichromat und Schwefelsäure oxydiert, das Reaktionsprodukt mit verd. Sodalösung ausgezogen, die filtrierte sodaalkalische Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt, und die gefällte rotgelbe Verbindung $C_{16}H_8O_3$ mit Zinkstaub destilliert wurde (GRAEBE, KNECHT, *A.* **202**, 15). — Blättchen. F: ca. 300°.

2. Stammkerne $C_{17}H_{12}O$.

1. ***1.2- oder 2.3-Benzo-xanthen*** $C_{17}H_{12}O$, Formel I oder II. *B.* Beim Glühen von 1.2- oder 2.3-Benzo-xanthon (Syst. No. 2470) mit Zinkstaub (PHOMINA, *A.* **257**, 89). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol.

I. II.

2. ***2-Methyl-4.5; 6.7-dibenzo-cumaron*** [1]), ***5-Methyl-[phenanthreno-9'.10'; 2.3-furan]*** [2]), ***5-Methyl-2.3-diphenylen-furan*** $C_{17}H_{12}O$ s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acetonphenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 355) beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig (JAPP, MILLER, *B.* **17**, 2829) oder beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, KLINGEMANN, *B.* **21**, 2933). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (J., KL.). Sublimiert unzersetzt (J., M.). Fast in jedem Verhältnis löslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (J., M.). Nimmt direkt Brom auf (J., M.).

3. 9-Furfuryl-fluoren $C_{18}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.*

Aus 9-Furfuryliden-fluoren (S. 85) in Äther mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser (THIELE, HENLE, *A.* **347**, 302). — Prismen (aus Alkohol). F: 91—92°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Petroläther, sehr leicht in Benzol.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

N. Stammkerne $C_nH_{2n-24}O$.

1. 9-Furfuryliden-fluoren $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Fluoren (Bd. V, S. 625) und Furfurol in absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung (THIELE, HENLE, *A.* **347**, 302). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Petroläther, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Aluminiumamalgam 9-Furfuryl-fluoren (S. 84).

$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:CH\cdot \overset{HC\text{---}CH}{C\cdot O\cdot CH}$

2. 9-Phenyl-xanthen $C_{19}H_{14}O = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)}_{O}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Diphenyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 1043) durch Destillation im Vakuum (BAEYER, *A.* **354**, 170). Durch Reduktion von 9-Phenyl-xanthydrol (S. 138) mit Zinkstaub und 80%iger Essigsäure bei Gegenwart von etwas Platinchloridlösung (ULLMANN, ENGI, *B.* **37**, 2371). Bei der Destillation von 20 g Fluoran (Syst. No. 2751) mit 200 g Zinkstaub (R. MEYER, SAUL, *B.* **25**, 3588; vgl. R. M., *B.* **38**, 450), neben Cöroxen (S. 89) (R. M., S.; vgl. DECKER, FERRARIO, *A.* **348**, 229). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 145° (U., E.), 140—141° (R. MEYER, *B.* **38**, 452). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure (U., E.).

9-Chlor-9-phenyl-xanthen $C_{19}H_{13}OCl = C_6H_4\langle{}^{CCl(C_6H_5)}_{O}\rangle C_6H_4$. Vgl. dazu die Salze des 9-Phenyl-xanthydrols, S. 139.

3. Stammkerne $C_{20}H_{16}O$.

1. ***Triphenyläthylenoxyd*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_5\cdot HC\underset{O}{-}C(C_6H_5)_2$. Diese Konstitution wurde von GARDEUR, *C.* **1897** II, 662 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von DANILOW, Ж. **51** [1919], 108 als Triphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_3C\cdot CHO$ erkannt worden ist. — *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf in Benzol gelöstes α.α.α'-Triphenyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 1046) (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662). — Krystalle (aus Eisessig). F: 105°. Ist in alkal. Lösung beständig, wird aber in saurer Lösung oder beim öfteren Umkrystallisieren aus Eisessig in ω.ω-Diphenyl-acetophenon bezw. Triphenyl-vinyl-alkohol (Bd. VII, S. 522) umgelagert.

2. ***1.1-Diphenyl-phthalan*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C(C_6H_5)_2}\rangle O$. *B.* Aus 2-Oxymethyl-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1046) in siedender Eisessiglösung durch Einw. von konz. Salzsäure (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1464; *Bl.* [3] **35**, 569). — Blättchen. F: 93°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Geht unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure in 9-Phenyl-anthracen (Bd. V, S. 725) über.

3. ***1.3-Diphenyl-phthalan*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}\rangle O$. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan (S. 87) mit Natriumamalgam (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1349; *Bl.* [3] **35**, 1129). Beim Erhitzen einer mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Lösung von 1.2-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol (Bd. VI, S. 1047) in Eisessig (G., C., *C. r.* **140**, 1350; *Bl.* [3] **35**, 1134). Man bringt o-Phthalaldehyd (Bd. VII, S. 674) mit überschüssigem Phenylmagnesiumjodid in Äther zur Reaktion und destilliert den Rückstand der äther. Lösung im Vakuum (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 988). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1135). Kp_{14}: 240° (N., S.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1135). — Geht unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure sehr leicht in 9-Phenyl-anthracen (Bd. V, S. 725) über (G., C., *C. r.* **140**, 1462; *Bl.* [3] **35**, 1135).

4. ***2-Benzyl-xanthen*** $C_{20}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-[α-Oxy-benzyl]-xanthen (S. 142) oder von 2-Benzoyl-xanthen (Syst. No. 2471) mit Natrium und siedendem Alkohol (HELLER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1326). — Spieße (aus Alkohol). F: 93° bis 94°. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure; die Lösung ist schwach gelb und zeigt nach einiger Zeit schwache grünliche Fluorescenz.

(Formel: Xanthen-Gerüst mit CH_2 und O als Brücken, $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$)

5. ***9-Benzyl-xanthen*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_4\langle{}^{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}_{O}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure auf 9-Benzal-xanthen (S. 87) oder 9-Benzyl-xanthydrol (S. 142) in

Essigsäureanhydrid (DECKER, *B.* **38**, 2506). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid); F: 71—72°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther. Bei der Einw. von Oxydationsmitteln auf die sauren Lösungen bilden sich die orangeroten 9-Benzyl-xanthyliumsalze.

9-Benzyl-thioxanthen $C_{20}H_{16}S = C_6H_4{<}\frac{CH(CH_2 \cdot C_6H_5)}{S}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von 9-Benzyl-thioxanthydrol (S. 143) in Essigsäureanhydrid mit Jodwasserstoffsäure (D., *B.* **38**, 2510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol. Wird von Säuren farblos gelöst. Sehr wenig löslich in konz. Schwefelsäure. Erwärmt man mit dieser auf 70° oder fügt man Eisenchlorid zur alkoh. bezw. essigsauren Lösung des 9-Benzyl-thioxanthens, so zeigt sich die rote Farbe der 9-Benzyl-thioxanthyliumsalze.

6. ***9-o-Tolyl-xanthen*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_4{<}\frac{CH(C_6H_4 \cdot CH_3)}{O}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von 9-o-Tolyl-xanthydrol (S. 143) in siedendem Essigsäureanhydrid mit Jodwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor (DECKER, v. FELLENBERG, DINNER, *A.* **356**, 311). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 119°. Löst sich in warmer Schwefelsäure unter Färbung und Entstehung von 9-o-Tolyl-xanthyliumsulfat.

7. ***9-p-Tolyl-xanthen*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_4{<}\frac{CH(C_6H_4 \cdot CH_3)}{O}{>}C_6H_4$.

9-Chlor-9-p-tolyl-xanthen $C_{20}H_{15}OCl = C_6H_4{<}\frac{CCl(C_6H_4 \cdot CH_3)}{O}{>}C_6H_4$. Vgl. dazu die Salze des 9-p-Tolyl-xanthydrols, S. 143.

8. ***[Dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':4.5-furan]-tetrahydrid-(3'.4'.3''.4'')***[1], ***Tetrahydro-β-dinaphthylenoxyd*** $C_{20}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Dinaphthylenoxyd (S. 88) durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 833). — Blättchen oder Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Liefert mit Brom Dibrom-tetrahydro-β-dinaphthylenoxyd (s. u.).

Dibrom-tetrahydro-β-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{14}OBr_2$. *B.* Durch Bromieren von Tetrahydro-β-dinaphthylenoxyd (s. o.) (Hö., *M.* **23**, 835). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Chloroform. — Ist gegen siedende amylalkoholische Ätzkalilösung oder gegen siedende Silbernitratlösung beständig.

4. 2.7-Dimethyl-9-phenyl-xanthen $C_{21}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1048) (FEUERSTEIN, LIPP, *B.* **35**, 3255). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 191—191,5°. Die hellgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. — Wird von Bleidioxyd in Eisessig zu 2.7-Dimethyl-9-phenyl-xanthydrol oxydiert.

5. Stammkerne $C_{22}H_{20}O$.

1. ***α.β.α'-Triphenyl-tetramethylenoxyd, 2.3.5-Triphenyl-furantetrahydrid, 2.3.5-Triphenyl-tetrahydrofuran*** $C_{22}H_{20}O = \frac{H_2C \text{——} CH \cdot C_6H_5}{C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5}$.
Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, vgl. den Artikel 2.3.5-Triphenylfuran S. 90.

2. ***1.1-Dibenzyl-phthalan*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_4{<}\frac{CH_2}{C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2}{>}O$. *B.* Durch Erhitzen von [2-Oxymethyl-phenyl]-dibenzyl-carbinol (Bd. VI, S. 1048) mit Eisessig und konz. Salzsäure (LUDWIG, *B.* **40**, 3064). — Krystalle (aus Wasser und Alkohol). F: 88—89°.

6. α-Methyl-α.α'.α'-triphenyl-tetramethylenoxyd, 2-Methyl-2.5.5-triphenyl-furantetrahydrid, 2-Methyl-2.5.5-triphenyl-tetrahydrofuran

$C_{23}H_{22}O = \frac{H_2C \text{——} CH_2}{(C_6H_5)_2C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5}$. *B.* Neben γ-Phenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2463) durch Behandlung von Lävulinsäureäthylester (Bd. III, S. 675) mit Phenylmagnesiumbromid,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali und Ansäuern (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 562). — Nadelbüschel (aus Methylalkohol). F: 74° (G., *A. ch.* [7] **27**, 574). Kp_{17}: 245—250° (G., *C. r.* **135**, 629).

O. Stammkerne $C_nH_{2n-26}O$.

1. Stammkerne $C_{20}H_{14}O$.

1. ***2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan*** $C_{20}H_{14}O = \begin{matrix} HC:CH\cdot C:C(C_6H_5) \\ HC:CH\cdot C:C(C_6H_5) \end{matrix} > O$. *B.* Durch Versetzen der alkohol. oder essigsauren Lösung von 1-Oxy-1.3-diphenyl-phthalan (S. 142) mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1348; *Bl.* [3] **35**, 1127). — Intensiv goldgelbe Blättchen. F: 125° (G., C., *C. r.* **140**, 1349; *Bl.* [3] **35**, 1127). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1129) wie auch in konz. Schwefelsäure (G., C., *C. r.* **140**, 1349) mit grüner Fluorescenz. — Wird in alkoholischer oder benzolischer Lösung bei Einw. des Sonnenlichts unter Luftabschluß in ein Polymeres (s. u.) verwandelt; beim Hindurchleiten von Luft durch die Lösung entsteht 1.2-Dibenzoylbenzol (Bd. VII, S. 828) (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1129). Beim Behandeln mit Kaliumdichromat oder Natriumdichromat und Eisessig entsteht 1.2-Dibenzoyl-benzol (G., C., *C. r.* **140**, 1349; *Bl.* [3] **35**, 1128, 1137). Wird durch Natriumamalgam zu 1.3-Diphenyl-phthalan (S. 85) reduziert (G., C., *C. r.* **140**, 1349; *Bl.* [3] **35**, 1128).

Polymeres 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan $(C_{20}H_{14}O)_x$. *B.* Durch Einw. des Sonnenlichtes bei Luftabschluß auf 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan (s. o.) in alkoholischer oder benzolischer Lösung (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1129). — Schwach gelbliche Krystalle. Sehr wenig löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen wieder in das Monomere über.

2. ***9-Benzal-xanthen*** $C_{20}H_{14}O = C_6H_4 < \begin{matrix} C(:CH\cdot C_6H_5) \\ O \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Aus den 9-Benzylxanthyliumsalzen (S. 142) beim Zufügen von viel Wasser oder Neutralisieren mit Alkalien (DECKER, *B.* **38**, 2505). Durch Erhitzen des 9-Benzyl-xanthydrols (S. 142) in neutralen Lösungsmitteln oder in Essigsäure (D.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Sublimiert unter partieller Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Äther und Petroläther. Färbt sich mit Mineralsäuren orange unter Bildung von 9-Benzyl-xanthyliumsalzen. — Beim Destillieren mit Wasserdampf unter Zutritt von Luft erfolgt Oxydation zu Xanthon (Syst. No. 2467) und Benzaldehyd.

9-Benzal-thioxanthen $C_{20}H_{14}S = C_6H_4 < \begin{matrix} C(:CH\cdot C_6H_5) \\ S \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Aus dem 9-Benzylthioxanthydrol (S. 143) durch Erhitzen auf 140° oder Kochen mit Eisessig (D., *B.* **38**, 2508). Neben 9-Benzyl-thioxanthydrol bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Thioxanthon (D.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 114—115°. Unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Mineralsäuren mit der roten Farbe der 9-Benzyl-thioxanthyliumsalze.

3. ***1.9-o-Benzylen-xanthen, Cöroxan*** $C_{20}H_{14}O$. Zur Bezeichnung Cöroxan und zur Bezifferung der davon abgeleiteten Namen nach der nebenstehenden Formel vgl. DECKER, *A.* **348**, 212.

Für analoge Schwefelverbindungen lassen sich Namen von Cörthian ableiten und entsprechend beziffern.

6, 7, 8, 5, 9, 10 CH₂, HC, 15, 14, 13, 12, 11, 16, O, 1, 2, 3, 4

2. 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron[1])

$C_{24}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Desyl-thymol (Bd. VIII, S. 215), durch Kondensation von Benzoin (Bd. VIII, S. 166) mit Thymol (Bd. VI, S. 532) mittels 73%iger Schwefelsäure bei 150° bis 170° (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1038). — Nadeln (aus Ligroin), Nadeln mit Krystallalkohol (aus Alkohol). F: 115—116°. Sublimiert beim Erhitzen auf dem Wasserbad.

CH_3, $C\cdot C_6H_5$, $C\cdot C_6H_5$, O, $(CH_3)_2CH$

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-28}O$.

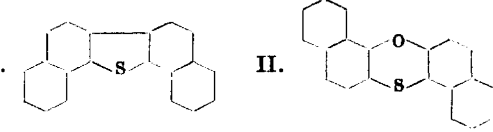
1. Stammkerne $C_{20}H_{12}O$.

1. *[Dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.1'':4.5-furan]*[1], *α-Dinaphthylenoxyd* $C_{20}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von α-Naphthol an der Luft (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 196). Bei längerem Erhitzen von α-Naphthol im geschlossenen Rohr auf 350—400°, neben Naphthalin und anderen Produkten (M., WEITH, *B.* **14**, 197). Bei der Destillation von 1 Tl. α-Naphthol mit 3 Tln. Bleioxyd (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 134). Neben α.α-Dinaphthyläther (Bd. VI, S. 607) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedendes α-Naphthol (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 195). Neben α.α-Dinaphthyläther beim Erhitzen von 1 Tl. α-Naphthol mit 2 Tln. Zinkchlorid auf 180—200° (M., WEITH, *B.* **14**, 195). Beim Destillieren von α-Naphthol über rotem Phosphor (WICHELHAUS, *B.* **36**, 2943; **38**, 1725). Neben α-Naphthol und Naphthalin bei der trocknen Destillation von Calcium-α-naphtholat (v. NIEDERHÄUSERN, *B.* **15**, 1121). — Nadeln (aus Benzol). F: 182° bis 182,5° (M., WEITH), 184° (GR., K., U.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff (GR., K., U.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{20}H_{12}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 173° (M., WEITH), 171° (GR., K., U.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (GR., K., U.).

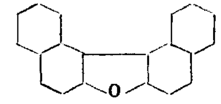
Dichlor-α-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{10}OCl_2$. *B.* Durch Behandeln von 1 Tl. α-Dinaphthylenoxyd mit 4—5 Tln. Phosphorpentachlorid (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 136). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol.

Dibrom-α-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{10}OBr_2$. *B.* Durch Versetzen der Lösung von α-Dinaphthylenoxyd in Schwefelkohlenstoff mit Brom (GR., K., U., *A.* **209**, 137). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 287°. Schwer löslich in Benzol und Eisessig.

Dinitro-α-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{10}O_5N_2 = C_{20}H_{10}O(NO_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen der Lösung von α-Dinaphthylenoxyd in 12 Tln. Eisessig mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,45) auf 100° (GR., K., U., *A.* **209**, 137). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 270°.



[Dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.1'':4.5-thiophen][1], **Dinaphthylensulfid** $C_{20}H_{12}S$, Formel I. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wurde, ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von NOLAN, SMILES, *Soc.* **103**, 908; COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 209 als Isonaphthoxthin $C_{20}H_{12}OS$ (Formel II) erkannt worden und wird dementsprechend unter Syst. No. 2682 abgehandelt.



2. *[Dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':4.5-furan]*[1], *β-Dinaphthylenoxyd* $C_{20}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. auch No. 3 auf S. 89). *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Bleioxyd (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *B.* **13**, 1725; *A.* **209**, 138; vgl. ECKSTEIN, *B.* **38**, 3661). Bei 6—8-stündigem Erhitzen von 1 Tl. β-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1051) mit 4 Tln. Zinkchlorid auf 270° (WALDER, *B.* **15**, 2171). Durch Erhitzen von β-Dinaphthol mit Phosphorpentoxyd (DIANIN, Ж. **14**, 131; *B.* **15**, 1194) oder mit Phosphoroxychlorid (ECKSTEIN, *B.* **38**, 3663). Entsteht neben β-Naphthol und β.β-Dinaphthyläther beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) auf Dunkelrotglut (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **59**, 1096). — Blättchen oder Nadeln. F: 153° (Ho., L.), 154° (D.), 157° (WA.), 158° (G., K., U.), 158,4—158,5° (korr.) (E.). Siedet bei etwa 500° (Ho., L.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton (WA.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rosenroter Farbe, die beim Erwärmen erst rotviolett, dann blauviolett und schließlich dunkelblau wird (G., K., U.). — Liefert mit Natrium und Amylalkohol Tetrahydro-β-dinaphthylenoxyd (S. 86) (HÖNIGSCHMID, *M.* **23**, 833). — Verbindungen mit Pikrinsäure. $C_{20}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Durch Vermischen heißer gesättigter Lösungen der Komponenten in Benzol (E., *B.* **38**, 3660). Dunkelrote Krystalle. F: 163—163,5° (korr.). Schwer löslich in Benzol, Chloroform, löslich in Wasser und Alkohol mit weinroter Farbe. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft, rascher beim Lösen in Alkohol oder Wasser. — $C_{20}H_{12}O + 2C_6H_3O_7N_3$. *B.* Durch Zusatz einer kalten, stark überschüssigen benzolischen Lösung von Pikrinsäure zu einer kalten Lösung des β-Dinaphthylenoxyds in Benzol (E., *B.* **38**, 3660). Ziegelrotes Krystallpulver (aus Benzol). F: 168,5°. Schwer löslich in Benzol und Chloroform.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Dichlor-β-dinaphthylenoxyd von Graebe, Knecht, Unzeitig $C_{20}H_{10}OCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf β-Dinaphthylenoxyd (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 140). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 245°. Löst sich in konz. Schwefelsäure rotbraun, beim Erhitzen violett. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und einem Tropfen Salpetersäure tritt eine tiefgrüne Färbung ein, die bei längerem Erhitzen rot wird und schließlich fast ganz verschwindet.

Dichlor-β-dinaphthylenoxyd von Fosse $C_{20}H_{10}OCl_2$. *B.* Aus β-Dinaphthol und Sulfurylchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (FOSSE, *Bl.* [3] **21**, 658). — Sublimiert in gelben Nadeln. F: 165°. Gibt mit Schwefelsäure eine violette Färbung.

Dibrom-β-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{10}OBr_2$. *B.* Aus β-Dinaphthylenoxyd durch allmähliche Zugabe von Brom in Schwefelkohlenstoff (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 140). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 247°. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure mit lichtgrüner Farbe, die blau, rotviolett und endlich kirschrot wird.

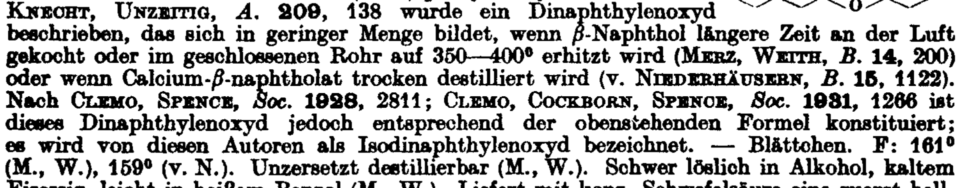
Tetrabrom-β-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_8OBr_4$. *B.* Aus β-Dinaphthylenoxyd und überschüssigem Brom in Eisessig oder Chloroform (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **59**, 1100). — Nadeln. F: 231°.

Mononitro-β-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{11}O_3N$. *B.* Aus β-Dinaphthylenoxyd, gelöst in Eisessig und konz. Salpetersäure, in der Kälte (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **59**, 1100). — Rote Nadeln. F: 185°.

Dinitro-β-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_{10}O_5N_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Dinaphthylenoxyd in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,45) (GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 140). — Nadeln (aus Benzol). F: 221°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrauer Farbe.

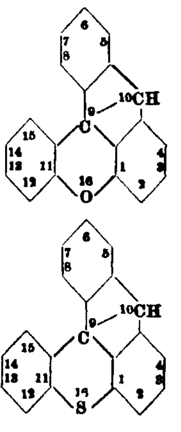
Tetranitro-β-dinaphthylenoxyd $C_{20}H_8O_9N_4$. *B.* Beim Aufkochen des Mononitro-β-dinaphthylenoxyds mit konz. Salpetersäure (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **59**, 1100). — Beginnt gegen 250° unter Zersetzung zu schmelzen.

3. ***[Dinaphtho-2'.1':2.3; 2''.3'':4.5-furan], Isodinaphthylenoxyd*** $C_{20}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel (vgl. auch No. 2 auf S. 88).



B. Als identisch mit dem β-Dinaphthylenoxyd von GRAEBE, KNECHT, UNZEITIG, *A.* **209**, 138 wurde ein Dinaphthylenoxyd beschrieben, das sich in geringer Menge bildet, wenn β-Naphthol längere Zeit an der Luft gekocht oder im geschlossenen Rohr auf 350—400° erhitzt wird (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 200) oder wenn Calcium-β-naphtholat trocken destilliert wird (v. NIEDERHÄUSERN, *B.* **15**, 1122). Nach CLEMO, SPENCE, *Soc.* **1928**, 2811; CLEMO, COCKBORN, SPENCE, *Soc.* **1931**, 1266 ist dieses Dinaphthylenoxyd jedoch entsprechend der obenstehenden Formel konstituiert; es wird von diesen Autoren als Isodinaphthylenoxyd bezeichnet. — Blättchen. F: 161° (M., W.), 159° (v. N.). Unzersetzt destillierbar (M., W.). Schwer löslich in Alkohol, kaltem Eisessig, leicht in heißem Benzol (M., W.). Liefert mit konz. Schwefelsäure eine zuerst hellrote Lösung, deren Farbe dann durch Rosenrot, Purpur, Violett, Blau in Braun übergeht (M., W.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{20}H_{12}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 170—171° (M., W.).

4. ***Cöroxen*** $C_{20}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung und Bezifferung vgl. DECKER, *A.* **348**, 211, 212. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation von Fluoran (Syst. No. 2751) mit Zinkstaub (R. MEYER, SAUL, *B.* **25**, 3589; vgl. DECKER, FERRARIO, *A.* **348**, 229). Bei der Destillation von Cöroxenol (Syst. No. 2472) mit Zinkstaub (D., F., *A.* **348**, 228). Beim Kochen von Cöroxenol oder der Cöroxoniumsalze (Syst. No. 2519) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) und Phosphor (D., F., *A.* **348**, 227). — Tiefgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 153° (D., F.), 150—152° (R. M., S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Äthylalkohol und Methylalkohol, löslich in Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin (D., F.), sehr leicht in Äther (R. M., S.). Alle Lösungen fluorescieren stark gelbgrün (D., F.; R. M., S.). Die rotgefärbte und gelb fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen oberhalb 50° violett (D., F.). Cöroxen wird aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser unverändert gefällt (D., F.). Wird von Oxydationsmitteln in essigsaurer oder mineralsaurer Lösung in der Wärme zu Cöroxoniumsalzen oxydiert (D., F.).



Cörthien $C_{20}H_{12}S$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung vgl. DECKER, *A.* **348**, 211.

2. Stammkerne $C_{21}H_{14}O$.

1. ***1.2;7.8-Dibenzo-xanthen, [Dinaphtho-2′.1′:2.3; 1″.2″:5.6-pyran]***[1]) $C_{21}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende eisessigsaure Lösung von 2 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. Formaldehyd (angewandt in Form von Polyoxymethylen) (FOSSE, *Bl.* [3] **27**, 510; *A. ch.* [8] **2**, 283). Beim Erhitzen von 2.2′-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan] (Bd. VI, S. 1053) mit Toluol und Phosphoroxychlorid auf 110° (WOLFF, *B.* **26**, 85). Durch Zufügen von Wasser zur acetonischen Lösung der bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine 60° warme eisessigsaure oder alkoholische Lösung des 2.2′-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methans] entstehenden Verbindung $C_{21}H_{16}O_2$ (Bd. VI, S. 1054) (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 441). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Gegenwart von etwas rotem Phosphor auf 160° (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 179; vgl. Fo., *C. r.* **132**, 1127; *Bl.* [3] **27**, 508; *A. ch.* [8] **2**, 259, 281). Entsteht neben 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumperjodid (S. 147) beim Erhitzen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol mit Jodwasserstoffsäure (Fo., *C. r.* **135**, 39; *Bl.* [3] **27**, 519; *A. ch.* [8] **2**, 272, 310). Durch Erhitzen einer essigsauren Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol mit Alkohol am Rückflußkühler unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd (Fo., *C. r.* **135**, 531; *A. ch.* [8] **2**, 266, 274). Beim Erhitzen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol mit Xanthydrol in essigsaurer Lösung, neben Xanthon (Syst. No. 2467) (Fo., *C. r.* **135**, 40; *A. ch.* [8] **2**, 274). Durch Einw. von heißem Alkohol auf 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumsulfat (S. 147) (Fo., BERTRAND, *C. r.* **139**, 601) sowie auf 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumbromid oder -chlorid (S. 146) (R.; Fo., *C. r.* **133**, 101, 102, 237; *Bl.* [3] **27**, 515; *A. ch.* [8] **2**, 292, 297; BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 550; *G.* **35** II, 51). — Nadeln (aus Benzol). F: 198,5° (R.), 199° (W.; FR., H.), 201° (Fo., *C. r.* **132**, 1128), 203—204° (BETTI, M.). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas besser in heißem, leicht löslich in siedendem Benzol, sehr leicht in Toluol (R.; W.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün (W.). Liefert in warmer Bromoformlösung mit 1 Mol.-Gew. Brom 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumbromid (Fo., *C. r.* **133**, 101; *Bl.* [3] **27**, 511; *A. ch.* [8] **2**, 291; vgl. indessen GOMBERG, CONE, *A.* **376** [1910], 199). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf die Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen in siedendem Chloroform (Fo., *Bl.* [3] **27**, 518; *A. ch.* [8] **2**, 308) oder in heißer Essigsäure (Fo., *C. r.* **134**, 178) entsteht 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumperbromid (vgl. G., C., *A.* **376** [1910], 199).

Verbindung mit Platinchlorid $C_{21}H_{14}O + PtCl_4$. Rote Krystalle (Fo., *C. r.* **133**, 1219).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{21}H_{14}O + 2C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle. F: 173° (Fo., *Bl.* [3] **27**, 510; *A. ch.* [8] **2**, 293).

9-Halogen-1.2;7.8-dibenzo-xanthene $C_{21}H_{13}OHlg$. Vgl. dazu die Salze des 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrols, S. 146, 147.

2. ***Verbindung*** $C_{21}H_{14}O$. Eine Verbindung $C_{21}H_{14}O$, die als ein Dibenzoxanthen $H_2C{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$ aufgefaßt wurde, deren Konstitution aber als ungewiß anzusehen ist, s. S. 91.

3. Stammkerne $C_{22}H_{16}O$.

1. ***2.3.5-Triphenyl-furan, α.β.α′-Triphenyl-furan*** $C_{22}H_{16}O$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibenzoyl-styrol (F: 129°) (Bd. VII, S. 835) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 430; J., KLINGEMANN, *B.* **21**, 2933; *Soc.* **57**, 674). Bei 2-stündigem Stehen von ω-Desyl-acetophenon (Bd. VII, S. 830) mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (SMITH, *Soc.* **57**, 645). Bei der Reduktion von β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α.γ-butadien (Bd. VII, S. 847) in siedendem Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (J., MICHIE, *Soc.* **79**, 1015, 1023). Beim Behandeln von 4-Chlor-2.3.5-triphenyl-furan (s. u.) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (J., KL., *B.* **21**, 2934; *Soc.* **57**, 674). — Nadeln. F: 92—93° (J., B.; J., M.), 95—96° (J., KL., *Soc.* **57**, 674). — Wird beim Kochen mit Isoamylalkohol und Natrium in eine Verbindung $C_{22}H_{20}O$ oder $C_{22}H_{22}O$ (flüssig; Kp_{75}: 290—300°) übergeführt (J., KL., *Soc.* **57**, 675).

4-Chlor-2.3.5-triphenyl-furan $C_{22}H_{15}OCl$ = $\begin{matrix} ClC\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Stehen von α.β-Dibenzoyl-styrol (F: 129°) (Bd. VII, S. 835) mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

(JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 430; J., KLINGEMANN, *B.* **21**, 2934; *Soc.* **57**, 674). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (J., B.). — Gibt bei Behandlung mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung 2.3.5-Triphenyl-furan (S. 90) (J., KL.).

x.x.x-Tribrom-[2.3.5-triphenyl-furan] $C_{22}H_{13}OBr_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf α.β-Dibenzoyl-styrol (F: 129°) (Bd. VII, S. 835) in Gegenwart von Feuchtigkeit (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 713). — Krystalle (aus Eisessig). F: 198°. Unlöslich in siedendem Alkohol.

2.3.5-Triphenyl-thiophen, α.β.α'-Triphenyl-thiophen $C_{22}H_{16}S$ = $\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g ω-Desyl-acetophenon (Bd. VII, S. 830) mit 2 g Phosphorpentasulfid auf 150° im Einschlußrohr (SMITH, *Soc.* **57**, 647). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Wasser. Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Isatin nach einigem Stehen grüngelbe Färbung. Mit Phenanthrenchinon (in Gegenwart von Schwefelsäure) entsteht eine grüngelbe Färbung.

2. ***9-Methyl-3.4; 5.6-dibenzo-xanthen, 4-Methyl-[dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.1'':5.6-pyran]***[1]) $C_{22}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

9¹.9¹.9¹-Trichlor-9-methyl-3.4;5.6-dibenzo-xanthen, 4-Trichlormethyl-[dinaphtho-1'.2':2.3;2''.1'':5.6-pyran][1]) $C_{22}H_{13}OCl_3 = CCl_3\cdot CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von Chloralhydrat und α-Naphthol in Eisessig mit Schwefelsäuremonohydrat (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 68). — Prismen (aus Xylol). Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 238—239°.

3. ***9-Methyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-Methyl-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran]***[1]) $C_{22}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und Eisessig im Druckrohr auf 200° (CLAISEN, *A.* **237**, 270). Man löst β-Naphthol in Alkohol, fügt die berechnete Menge Paraldehyd und dann Salzsäure bis zur beginnenden Trübung hinzu (WOLFF, *B.* **26**, 84). Entsteht ferner beim Erhitzen von Acetal (Bd. I, S. 603) und β-Naphthol in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure auf 100° (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 970; *Bl.* [3] **25**, 578; *A. ch.* [7] **23**, 489). Aus 9¹.9¹.9¹-Trichlor-9-methyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthen (S. 92) beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 67). — Prismen (aus Eisessig). F: 173° (CLAI.; W.), 173—174° (D.). 100 Tle. ca. 90 vol.-%iger Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 1,02 Tle. und bei Siedehitze 1,70 Tle. (E., *J. pr.* [2] **47**, 79). Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in anderen Lösungsmitteln (CLAI.). — Wird von Chromsäure und Eisessig zu einer bei 149° schmelzenden Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$ (s. u.) oxydiert (CLAUS, RUPPEL, *J. pr.* [2] **41**, 49; vgl. FOSSE, *C. r.* **138**, 1052, 1054).

Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$. *B.* Man trägt 15 g Chromsäure, gelöst in 100 g Eisessig, allmählich in die siedende Lösung von 10 g 9-Methyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthen (s. o.) in 150 g Eisessig ein und kocht noch 10 Minuten lang (CLAUS, RUPPEL, *J. pr.* [2] **41**, 49; vgl. dazu FOSSE, *C. r.* **138**, 1054; SCHMIDLIN, HUBER, *B.* **43** [1910], 2824; TSCHITSCHIBABIN, *B.* **44** [1911], 443). — Blättchen (aus Eisessig). F: 149° (CLAUS, R.), 194° (WESENER, Dissertation [Freiburg 1888], S. 57). Sublimiert in Nadeln; leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig (CLAUS, R.). — Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (CLAUS, R.). Wird durch Reduktionsmittel in eine Verbindung $C_{21}H_{14}O$ (s. u.) umgewandelt (CLAUS, R.). Mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht bei 180° ein Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{16}$ (Bd. V, S. 730) (CLAUS, R.).

Verbindung $C_{21}H_{14}O$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$ (s. o.) mit Zink und Eisessig, mit Zinkstaub und Ammoniak, mit Natriumamalgam und Alkohol oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) im Einschlußrohr bei 160° (CLAUS, R., *J. pr.* [2] **41**, 52). — Nadeln. F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol. — Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergibt die Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$ (s. o.), Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure bei 180° den Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{16}$ (Bd. V, S. 730).

Verbindung $C_{21}H_{10}O_2Br_2$. *B.* Beim Kochen einer Eisessiglösung der Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$ (s. o.) mit Brom (CLAUS, R., *J. pr.* [2] **41**, 51). — Nadeln (aus Eisessig). F: 181°. Leicht löslich in Äther und Aceton.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Verbindung $C_{21}H_{10}O_6N_2 = C_{21}H_{10}O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen der Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$ (S. 91) in Salpetersäure (D: 1,4) (CLAUS, R., *J. pr.* [2] **41**, 50). — Blättchen (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 275°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{21}H_{12}O_8S_2 = C_{21}H_{10}O_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{21}H_{12}O_2$ (S. 91) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (CLAUS, R., *J. pr.* [2] **41**, 51). — $BaC_{21}H_{10}O_8S_2 + H_2O$. Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

9¹-Chlor-9-methyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-Chlormethyl-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran][1]) $C_{22}H_{15}OCl = C_{10}H_6{<}^{CH(CH_2Cl)}_{O}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracetal (Bd. I, S. 611) mit β-Naphthol in Gegenwart von etwas Salzsäure (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 970; *Bl.* [3] **25**, 579). Aus α.β-Dichlor-diäthyläther (Bd. I, S. 612) und β-Naphthol (WISLICENUS, ZWANZIGER, *A.* **243**, 169). — Nadeln. F: 173—174° (D.), 174° (W., Z.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (D.). Schwer löslich in Natronlauge (W., Z.).

9¹.9¹.9¹ - Trichlor - 9 - methyl - 1.2;7.8 - dibenzo - xanthen, 4 - Trichlormethyl - [dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran][1]) $C_{22}H_{13}OCl_3 = C_{10}H_6{<}^{CH(CCl_3)}_{O}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von Chloralhydrat (Bd. I, S. 619) und β-Naphthol in Eisessig mit konz. Schwefelsäure (RUSSANOW, Ж. **23**, 220; WERNER, *A.* **322**, 346) oder mit Schwefelsäuremonohydrat (ELBS, *J. pr.* [2] **47**, 66). — Nadeln (aus Eisessig), Täfelchen (aus Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei 236° (R.), bei 241° (E.). 100 Tle. ca. 90 vol.-%iger Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 0,047 Tle. und bei Siedehitze 0,46 Tle. (E.). Schwer löslich in Eisessig, leicht in heißem Chloroform (E.). — Beim Behandeln mit Mangandioxyd und Salzsäure in Eisessig entsteht das Bisdibenzoxanthyliumsalz $[—C(C_{10}H_6)_2O]_2Cl_2$ (s. bei $O{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}C(OH)\cdot C(OH){<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$, Syst. No. 2733) (W.). Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entsteht 9-Methyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen (S. 91) (E.).

4. Stammkerne $C_{23}H_{18}O$.

1. ***2-Triphenylmethyl-furan*** $C_{23}H_{18}O = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Triphenylmethyl-thiophens).

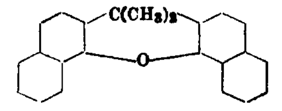
2 - Triphenylmethyl - thiophen, α - Triphenylmethyl - thiophen, Triphenyl-α-thienyl-methan $C_{23}H_{18}S = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot S\cdot C\cdot C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) mit Thiophen und Phosphorpentoxyd (WEISSE, *B.* **28**, 1537). — Nadeln und Prismen (aus 1 Tl. Benzol + 1 Tl. Ligroin). F: 237° (W., *B.* **29**, 1402). Siedet bei 433—438° (korr.) unter geringer Zersetzung (W., *B.* **28**, 1537). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig (W., *B.* **28**, 1537).

5-Chlor-2-triphenylmethyl-thiophen $C_{23}H_{17}ClS = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ ClC\cdot S\cdot C\cdot C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, 2-Chlor-thiophen (S. 32) und Phosphorpentoxyd (W., *B.* **29**, 1404). — Krystalle. F: 204—205°.

5(?)-Brom-2-triphenylmethyl-thiophen $C_{23}H_{17}BrS = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ (?)BrC\cdot S\cdot C\cdot C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in die heiße Lösung von 2-Triphenylmethyl-thiophen (s. o.) in Eisessig (W., *B.* **29**, 1402). — Nadeln. F: 191—192°.

5 - Jod - 2 - triphenylmethyl - thiophen $C_{23}H_{17}IS = \begin{matrix} HC—CH \\ \| \quad \| \\ IC\cdot S\cdot C\cdot C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, 2 Jod-thiophen (S. 34) und Phosphorpentoxyd (W., *B.* **29**, 1404). — Krystalle. F: 184—185°. Sublimierbar.

2. ***9.9-Dimethyl-3.4; 5.6-dibenzo-xanthen, 4.4-Dimethyl - [dinaphtho - 1'.2':2.3; 2''.1'':5.6 - pyran]***[1]) $C_{23}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Aceton mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthol in Gegenwart von Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) im verschlossenen



[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Gefäß auf dem Wasserbad (DIANIN, Ж. 23, 603; *B.* 25 Ref., 336). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

5. 2-Methyl-5-triphenylmethyl-furan $C_{24}H_{20}O$ = $\begin{matrix} HC & — & CH \\ (C_6H_5)_3C\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Methyl-5-triphenylmethyl-thiophens).

2-Methyl-5-triphenylmethyl-thiophen, α-Methyl-α'-triphenylmethyl-thiophen $C_{24}H_{20}S$ = $\begin{matrix} HC & — & CH \\ (C_6H_5)_3C\cdot\overset{\|}{C}\cdot S\cdot\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, 2-Methyl-thiophen (S. 37) und Phosphorpentoxyd (WEISSE, *B.* 29, 1403; Dissertation [Heidelberg 1896], S. 22). — F: 181—182°.

6. Stammkerne $C_{25}H_{22}O$.

1. ***2.3-Diphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-furan, α.β-Diphenyl-α'-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-furan*** $C_{25}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von 2.4.6-Trimethyl-ω-desyl-acetophenon (Bd. VII, S. 833) in konz. Schwefelsäure (SMITH, *Am.* 22, 254). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 87°. Löslich in kaltem Petroläther.

CH₃ / CH₃·C₆H₂ / CH₃ — HC——C·C₆H₅ / C·O·C·C₆H₅

2. ***2-Äthyl-5-triphenylmethyl-furan*** $C_{25}H_{22}O$ = $\begin{matrix} HC & — & CH \\ (C_6H_5)_3C\cdot\overset{\|}{C}\cdot O\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Äthyl-5-triphenylmethyl-thiophens).

2-Äthyl-5-triphenylmethyl-thiophen, α-Äthyl-α'-triphenylmethyl-thiophen $C_{25}H_{22}S$ = $\begin{matrix} HC & — & CH \\ (C_6H_5)_3C\cdot\overset{\|}{C}\cdot S\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, 2-Äthyl-thiophen (S. 39) und Phosphorpentoxyd (WEISSE, *B.* 29, 1403; Dissertation [Heidelberg 1896], S. 24). — Krystalle (aus Eisessig). F: 111°.

7. 2-Phenyl-4.5-bis-[4-isopropyl-phenyl]-furan, α-Phenyl-α'.β'-bis-[4-isopropyl-phenyl]-furan $C_{28}H_{28}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt eine Lösung von ms-Phenacyl-desoxycuminoin (Bd. VII, S. 833) in konz. Schwefelsäure einige Stunden lang stehen (SMITH, *B.* 26, 64; *A.* 289, 323). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Ziemlich leicht löslich in warmem Äther, Eisessig, Alkohol und Benzol.

(CH₃)₂CH·C₆H₄·C——CH / (CH₃)₂CH·C₆H₄·C·O·C·C₆H₅

Q. Stammkern $C_nH_{2n-30}O$.

2.2- oder 3.3-Diphenyl-4.5-benzo-cumaran[1]), 5.5- oder 4.4-Diphenyl-[naphtho-2'.1':2.3-furan]-dihydrid-(4.5)[2]) $C_{24}H_{18}O$, Formel I oder II. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 6 g β-Naphthol mit 4 g Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther (Bd. VI, S. 696)

I. C₁₀H₆ —CH₂ / —O—C(C₆H₅)₂   II. C₁₀H₆ —C(C₆H₅)₂ / —O—CH₂

und 20 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig (BUTTENBERG, *A.* 279, 333). Durch Kondensation von Diphenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 438) mit β-Naphthol (BU.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig. Unlöslich in Natronlauge.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

R. Stammkerne $C_nH_{2n-32}O$.

1. 2.5-Diphenyl-6.7-benzo-cumaron[1]**, 5.4'-Diphenyl-[naphtho-1'.2':2.3-furan]**[2] $C_{24}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von cis- oder von trans-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (Bd. VII, S. 879) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und etwas rotem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 180—190° (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2435). Durch kurzes Erwärmen von 2.5-Diphenyl-3-phenacyl-furan (Syst. No. 2473) mit Phosphoroxychlorid oder Phenylhydrazin (P., SCH.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Unzersetzt destillierbar. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, schwerer in Petroläther mit blauer Fluorescenz; die schmutzigrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen farblos, dann dunkelgrün mit blauer Fluorescenz, die sich auf Zusatz von Wasser verstärkt.

2. 9.9-Diphenyl-xanthen $C_{25}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenoxy-tritanol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 1043) bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure (ULLMANN, ENGI, *B.* **37**, 2369). Man diazotiert 9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-xanthen (Syst. No. 2640) in Eisessig und konz. Schwefelsäure durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure), fällt nach einigem Stehen das Diazoniumsulfat mit Äther aus, löst dieses in Alkohol und fügt zu der Lösung Kupferoxydul unter Wasserkühlung (U., E., *B.* **37**, 2373). — Krystalle (aus Eisessig). F: 200°. Leicht löslich in Benzol und Äther, sehr wenig in heißem Eisessig und Alkohol; nur spurenweise löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

3. Stammkerne $C_{26}H_{20}O$.

1. ***Tetraphenyläthylenoxyd, α-Benzpinakolin*** $C_{26}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2C\!-\!O\!-\!C(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. THÖRNER, ZINCKE, *B.* **11**, 1398; TH., *A.* **189**, 128; SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* **43** [1910], 1153. — *B.* Bei der Oxydation von Tetraphenyläthylen (Bd. V, S. 743) mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BEHR, *B.* **5**, 277). Beim Eintragen von 4,5 g Acetylchlorid in eine mit Zinkstaub versetzte ätherische Lösung von 10 g Benzophenon (Bd. VII, S. 410) (PAAL, *B.* **17**, 911). Neben β-Benzpinakolin (Bd. VII, S. 544) und Tetraphenyl-äthylen beim Eintragen von Zinkstaub in ein Gemisch von Diphenyl-dichlormethan (Bd. V, S. 590) und Toluol oder Äther (LOHSE, *B.* **29**, 1789). Entsteht in geringer Menge neben viel Benzpinakon (Bd. VI, S. 1058) bei nicht zu langer Einw. von Zink und verd. Schwefelsäure auf Benzophenon in alkoh. Lösung in der Wärme; man erhitzt das Rohprodukt auf 190—200°, entfernt durch Ligroin die Spaltungsprodukte des Pinakons (Benzophenon und Benzhydrol) und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **11**, 1396). Entsteht im Gemisch mit β-Benzpinakolin bei längerem Erhitzen von Benzophenon gelöst in viel Alkohol, mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **11**, 68, 1396). Trennung von α- und β-Benzpinakolin: man löst das Gemisch in kochender Essigsäure; beim Erkalten krystallisiert das α-Derivat in Nadeln aus; sobald die seidenglänzenden Büschel des β-Derivats auftreten, gießt man die Lösung vorsichtig ab (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **21**, 545; *B.* **24** Ref., 665). — Weiße Nadeln (aus 1 Vol. Chloroform + $1^1/_2$ Vol. Alkohol). Monoklin (DEECKE, *A.* **296**, 237). F: 203° (korr.) (BILTZ, *A.* **296**, 237), 204—205° (TH., Z., *B.* **11**, 1396). Färbt sich beim Schmelzen dunkelgelb bis hellbraun (WERTHEIMER, *M.* **26**, 1537; DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 1150); wird beim Erstarren wieder weiß (W., *M.* **26**, 1537). Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, weniger leicht in Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig (TH., Z., *B.* **11**, 1396). Bleibt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 350° unverändert (TH., Z., *B.* **11**, 1396). Liefert bei der Destillation als Hauptprodukt 4-Benzoyl-triphenylmethan (Bd. VII, S. 545), daneben entstehen Triphenylmethan (Bd. V, S. 698), Tetraphenyläthylen, Benzol, Benzaldehyd, Benzophenon, eine in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 144° (wahrscheinlich Phenylfluoren), eine in gelben, bei 245° noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisierende Verbindung und eine violett fluorescierende Substanz (DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 1149). Wird von Chromsäure in Eisessig zu Benzophenon oxydiert (TH., Z., *B.* **11**, 1397). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan (Bd. V, S. 739) (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2159). Wird durch Alkalien, selbst durch schmelzendes Kali, nicht verändert (DELACRE, *B.* **24** Ref.,

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

665). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—380° entsteht neben wenig Benzoesäure und Benzophenon eine Verbindung $(C_{13}H_{10})_x$ [farblose Krystalle (aus Alkohol); F: 243—244°] (TH., Z., *B.* **11**, 1397; vgl. MILLER, Ж. **11**, 258; *B.* **12**, 1489). Wird durch Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid (TH., Z., *B.* **11**, 68, 1397), sowie durch Einw. von konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure bei 150—160° (TH., Z., *B.* **11**, 68), von wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 100° (TH., Z., *B.* **11**, 1397), durch längeres Kochen mit Zink und Salzsäure (TH., Z., *B.* **11**, 68) oder Zinkstaub und Eisessig (WERTHEIMER, *M.* **26**, 1541) in β-Benzpinakolin umgelagert. α-Benzpinakolin liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure ein amorphes Tetranitroderivat $C_{26}H_{16}O_9N_4$, das wahrscheinlich mit dem aus β-Benzpinakolin und rauchender Salpetersäure erhaltenen Tetranitro-β-benzpinakolin (Bd. VII, S. 545) identisch ist (BI., *A.* **296**, 237, 240). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (DELACRE, *B.* **24** Ref., 665).

β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Bd. VII, S. 544.

Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenoxyd, 4.4′.4″.4‴-Tetrachlor-α-benzpinakolin $C_{26}H_{16}OCl_4 = (C_6H_4Cl)_2C\underset{O}{\text{—}}C(C_6H_4Cl)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4′-Dichlor-benzophenon (Bd. VII, S. 420) mit Zinkstaub, Eisessig und verd. Schwefelsäure (1:5), neben anderen Produkten (MONTAGNE, *R.* **25**, 411). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 235° (Zers.); unlöslich in Alkohol (Mo.). — Gibt bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure 4.4′-Dichlorbenzophenon (Mo.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid bei 100° entsteht 4.4′.4″.4‴-Tetrachlor-β-benzpinakolin (Bd. VII, S. 545) (Mo.). Geschwindigkeit dieser Umwandlung bei 60°: MEERBURG, *R.* **28**, 270.

Tetrakis-nitrophenyl-äthylenoxyd, Tetranitro-α-benzpinakolin $C_{26}H_{16}O_9N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2C\underset{O}{\text{—}}C(C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Entsteht neben Tetrakis-nitrophenyl-äthylendioxyd (Syst. No. 2684) aus Tetrakis-nitrophenyl-äthylen (Bd. V, S. 744) in Eisessig durch Chromsäure bei 90° (BILTZ, *A.* **296**, 236). — Nadeln (aus Eisessig). Triklin (DEECKE, *A.* **296**, 236). F: 298—299° (korr.); schwer löslich in heißem Eisessig (B.). Addiert bei 150° weder Ammoniak noch Essigsäureanhydrid (B.).

2. ***1.1.3-Triphenyl-phthalan*** $C_{26}H_{20}O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\\C(C_6H_5)_2\end{smallmatrix}>O$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 2-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1058) in Eisessig mit etwas konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 256; *Bl.* [3] **35**, 562). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. — Liefert mit Chromsäure in Eisessig 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-phthalan (bezw. 2-Benzoyltriphenylcarbinol, S. 149) (G., C.). Geht unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure in 9.10-Diphenyl-anthracen (Bd. V, S. 747) über (G., C., *C. r.* **140**, 1461; *Bl.* [3] **35**, 562).

3. ***9-Phenyl-9-benzyl-xanthen*** $C_{26}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 9-Phenyl-xanthyliumchlorid (S. 139) in Benzol in eine äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid ein, erwärmt einige Minuten und zersetzt das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 159). — Farblose Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 169°.

[Formel: $C(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)$ … O]

4. Stammkerne $C_{28}H_{24}O$.

1. ***α.α.α′.α′-Tetraphenyl-tetramethylenoxyd, 2.2.5.5-Tetraphenyl-furantetrahydrid, 2.2.5.5-Tetraphenyl-tetrahydrofuran*** $C_{28}H_{24}O = \begin{smallmatrix}H_2C\text{—}CH_2\\(C_6H_5)_2C\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\end{smallmatrix}$.

a) Verbindung von Valeur[1]). *B.* Durch Einw. von siedendem Eisessig auf α.α.α′.α′-Tetraphenyl-tetramethylenglykol (Bd. VI, S. 1059) neben geringen Mengen einer zwischen 162—170° schmelzenden Verbindung (VALEUR, *C. r.* **136**, 695; *Bl.* [3] **29**, 686). Durch 6-stdg. Kochen von α.α.α′.α′-Tetraphenyl-tetramethylenglykol mit Acetylchlorid neben α.α.δ.δ-Tetraphenyl-α.γ-butadien (Bd. V, S. 750) (V.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 182°. — Schwer oxydierbar. Beständig gegen nascierenden Wasserstoff. Geht bei der Einw. von siedendem Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure oder Schwefelsäure in α.α.δ.δ-Tetraphenyl-α.γ-butadien über.

b) Verbindung von Acree. *B.* Eine Verbindung $C_{28}H_{24}O$, deren Konstitution vielleicht einer der Formeln $\begin{smallmatrix}H_2C\text{—}CH_2\\(C_6H_5)_2C\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\end{smallmatrix}$, $(C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $(C_6H_5)_2C$:

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird die von VALEUR dieser Verbindung erteilte Konstitution durch SALKIND, TETERIN, *B.* **62**, 1747 bestätigt.

$CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ entspricht, wurde erhalten durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Bernsteinsäure-diäthylester in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes, ferner durch 2—3-maliges Umkrystallisieren von α.α.α'.α'-Tetraphenyl-tetramethylenglykol (Bd. VI, S. 1059) aus siedendem Eisessig oder durch kurzes Kochen dieses Glykols mit Acetylchlorid (ACREE, *Am.* **33**, 192). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—165°. Entfärbt in Chloroform Brom nur in geringem Grade.

2. ***α.α'-Diphenyl-α.α'-di-p-tolyl-äthylenoxyd*** („α-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin]") $C_{28}H_{24}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot(C_6H_5)C\underset{O}{-}C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben β-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin] (Bd. VII, S. 546) beim Kochen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Phenyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 440) mit Zink und konz. Salzsäure (THÖRNER, *A.* **189**, 104). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Phenyl-p-tolyl-keton und Phenyl-p-tolyl-carbinol bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Salzsäure (TH., ZINCKE, *B.* **11**, 71 Anm.). Beim Stehenlassen einer alkoholischen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von p.p'-Dimethylbenzpinakon (Bd. VI, S. 1060) bei gewöhnlicher Temperatur (TH., Z., *B.* **10**, 1477). Neben β-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin], Phenyl-p-tolyl-keton und Phenyl-p-tolyl-carbinol beim Erhitzen von p.p'-Dimethyl-benzpinakon mit verd. Schwefelsäure auf 150—160° (TH., Z., *B.* **10**, 1477). — *Darst.* In ein Gemisch von Zink und konz. Salzsäure gießt man die Lösung von 10 g Phenyl-p-tolyl-keton in 500 ccm 75%igem Alkohol, fügt noch überschüssige Salzsäure hinzu und erhitzt rasch zum Kochen; nach 2½—3-stdg. Kochen filtriert man das gebildete α-Pinakolin ab und krystallisiert es aus absol. Alkohol um (TH.). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 214—215°; nicht flüchtig mit Wasserdampf, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol, kochendem Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Äther (TH.). — Geht beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100°, mit konz. Salzsäure auf 150—160° oder mit Eisessig auf 160—170° in β-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin] über (TH.). Wird durch Salpetersäure, Kaliumpermanganat oder wäßr. Chromsäure nicht oxydiert; beim Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig entsteht Phenyl-p-tolyl-keton (TH.). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht α.β-Diphenyl-α.β-di-p-tolyl-äthan (Bd. V, S. 742) (TH., *A.* **189**, 115, 118; TH., Z., *B.* **11**, 70; SAGUMENNY, Ж. **12**, 432; *Bl.* [2] **34**, 329). Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk eine bei 186—187° schmelzende Verbindung (TH., Z., *B.* **11**, 69 Anm. 2).

β-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin] $C_{28}H_{24}O = C_6H_5\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Bd. VII, S. 546.

S. Stammkerne $C_nH_{2n-34}O$.

1. Stammkerne $C_{24}H_{14}O$.

1. ***12.13-Benzo-cöroxen***[1], ***α-Benzocöroxen*** $C_{24}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man α-Benzocöroxoniumsalz (Syst. No. 2522) mit Zinkstaub und Eisessig zu α-Benzocöroxenol reduziert und dieses mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 126°) kocht (LAUBÉ, *B.* **39**, 2249). — Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Ligroin.

2. ***14.15-Benzo-cöroxen***[1], ***β-Benzocöroxen*** $C_{24}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man β-Benzocöroxoniumsalz (Syst. No. 2522) mit Zinkstaub und Eisessig zu β-Benzocöroxenol (β-Benzocöroxon, Syst. No. 2473) reduziert und dieses mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 126°) kocht (LAUBÉ, *B.* **39**, 2249). — Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Ligroin.

2. Stammkerne $C_{26}H_{18}O$.

1. ***2.3-Diphenyl-5-α-naphthyl-furan*** $C_{26}H_{18}O = \begin{array}{c}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ C_{10}H_7\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus ω-Desyl-α-acetonaphthon (Bd. VII, S. 840) durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Eingießen des Produkts, nach 1-stdg. Stehen, in Wasser (SMITH, *Am.* **22**, 251). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 96°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Petroläther, schwer löslich in Methylalkohol.

[1]) Zur Bezifferung des Cöroxens vgl. S. 89.

2. ***1.1-Diphenyl-3-phenylen-phthalan (?)*** $C_{26}H_{18}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:C_6H_4)}{C(C_6H_5)_2}>O$ (?). Eine von SHIBATA, *Soc.* **95**, 1453 aus Phthalsäurediäthylester (Bd. IX, S. 798) und Phenylmagnesiumbromid dargestellte und unter obiger Formel beschriebene Verbindung $C_{26}H_{18}O$ ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von HEWITT, STEINBERG, *Chem. N.* **105**, 271 und von BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 506 als ms.ms-Diphenyl-anthron (Bd. VII, S. 547) erkannt worden.

3. 9.10-Oxido-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), α.α'-Dibenzyl-α.α'-diphenylen-äthylenoxyd $C_{28}H_{22}O$, Formel I. Diese Konstitution wurde von ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 257 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, die aber von MEERWEIN, *A.* **396** [1913], 248 als Dibenzylphenanthron (Formel II) erkannt worden ist.

I. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)}{C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)}>O$ II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2}{C_6H_4 \cdot CO}$

Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 257). — *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1063) durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf die Lösung in Eisessig oder durch Erwärmen mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 257). — Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure). F: 143°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Benzin, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor im Einschmelzrohr auf 160°, unter Abspaltung von Benzyljodid, Phenanthren (Z., T.). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid entsteht ein Oxy-äthyl-dibenzyl-phenanthren-dihydrid [in Bd. VI, S. 734 als 10-Oxy-9-äthyl-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) aufgeführt] (Z., T.).

4. 1.1-Dibenzyl-3-benzal-phthalan $C_{29}H_{24}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH \cdot C_6H_5)}{C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2}>O$. *B.* Bei der Zersetzung des durch Umsetzung von Phthalsäurediäthylester (Bd. IX, S. 798) mit Benzylmagnesiumchlorid in äther. Lösung erhaltenen Produkts mit Eis und verd. Schwefelsäure neben 3.3-Dibenzyl-phthalid (Syst. No. 2471) (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1454). — Farblose Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 150,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Benzol, Äther, fast unlöslich in Alkohol, Petroläther. — Entfärbt Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff sofort. Kaliumpermanganat oxydiert zu 3.3-Dibenzyl-phthalid.

T. Stammkerne $C_nH_{2n-36}O$.

1. [Diacenaphthyleno-1'.2':2.3; 1''.2'':4.5-furan] [1]) $C_{24}H_{12}O$, Formel I (systematische Stammverbindung des Diacenaphthylenothiophens).

[Diacenaphthyleno-1'.2':2.3;1''.2'':4.5-thiophen] [1]), **Di-peri-naphthylen-thiophen** $C_{24}H_{12}S$, Formel II. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Anilin bestimmt (DZIEWOŃSKI, *B.* **36**, 966). — *B.* Durch Zusammenschmelzen von Acenaphthen (Bd. V, S. 586) mit Schwefel bei 190—200°, neben Trinaphthylenbenzol (Bd. V, S. 764) (REHLÄNDER, *B.* **36**, 1584; DZIEWOŃSKI, *B.* **36**, 965). — Rote Nadeln (aus Toluol), tiefrote Spieße (aus 20 Tln. Xylol). F: 278° (Dz.), 275—276° (R.); sublimiert bei höherer Temperatur in zinnoberroten Nädelchen (Dz.; R.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Eisessig,

I. [Strukturformel: zwei Naphthalinringe, verbunden über C—C und C·O·C] II. [Strukturformel: zwei Naphthalinringe, verbunden über C—C und C·S·C]

leichter in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, siedendem Benzol und Toluol, leicht löslich in der Siedehitze in Anilin und Nitrobenzol (Dz., *B.* **36**, 966; vgl. R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, später braun werdender Farbe, in rauchender Schwefelsäure mit brauner Farbe (R.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Naphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2482) (Dz.; R.). Liefert bei der Bromierung in Schwefelkohlenstoff ein Brom- und ein Dibrom-derivat (S. 98) (Dz., *B.* **36**, 3769). Bei der Behandlung mit abgeblasener konzentrierter Salpetersäure bei —5° entsteht ein Dinitroderivat (S. 98) (Dz., *B.* **36**, 3771). —

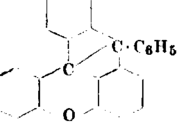
[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{24}H_{12}S + 2C_6H_3O_7N_3$. Carminrote Nadeln (Dz., *B.* **36**, 966). Wird durch heißes Wasser zerlegt (R.).

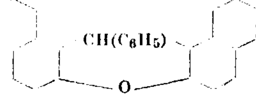
Brom-di-peri-naphthylen-thiophen $C_{24}H_{11}BrS = C_{10}H_6\langle\overset{C\!-\!-\!C}{C\cdot S\cdot C}\rangle C_{10}H_5Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Di-peri-naphthylen-thiophen in Schwefelkohlenstoff, neben Dibrom-di-peri-naphthylen-thiophen (s. u.) (Dziewoński, *B.* **36**, 3769). — Amarantrote Nädelchen (aus Chloroform). F: 202°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leichter in Toluol und Xylol. — Liefert durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2482).

Dibrom-di-peri-naphthylen-thiophen $C_{24}H_{10}Br_2S = C_{10}H_5Br\langle\overset{C\!-\!-\!C}{C\cdot S\cdot C}\rangle C_{10}H_5Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Di-peri-naphthylen-thiophen in Schwefelkohlenstoff, neben Brom-di-peri-naphthylen-thiophen (s. o.) (Dziewoński, *B.* **36**, 3770). — Carminrote Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 362—363°. Sehr wenig löslich. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig quantitativ [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2482).

Dinitro-di-peri-naphthylen-thiophen $C_{24}H_{10}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_5\langle\overset{C\!-\!-\!C}{C\cdot S\cdot C}\rangle C_{10}H_5\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von abgeblasener konzentrierter Salpetersäure auf Di-peri-naphthylen-thiophen (S. 97) unter Kühlung (Dziewoński, *B.* **36**, 3771). — Grauviolette Nädelchen (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Xylol, Cumol, ziemlich reichlich in Nitrobenzol und Naphthalin. Sublimiert bei starkem Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig [4-Nitro-naphthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2482).



2. **10-Phenyl-cöroxen**[1]) $C_{26}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Molekulargewicht ist nach Raoult in benzolischer Lösung bestimmt (Decker, Sassu, *A.* **348**, 230). — *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cöroxonol-äthyläther (Syst. No. 2519) und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (D., S., *A.* **348**, 229). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 188°. Sublimiert bei höherer Temperatur unter Entwicklung eines fluorescierenden Dampfes. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Kohlenwasserstoffen; löslich in Alkohol oder Eisessig. Die Lösungen sind etwas tiefer gefärbt und fluorescieren intensiver als die Lösungen des Cöroxens. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch das gleiche Volum Wasser entfärbt und gefällt.



3. **9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-Phenyl-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran]**[2]) $C_{27}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Benzalchlorid (Bd. V, S. 297) mit überschüssigem β-Naphthol erst auf 100°, dann 8 Stunden auf 120° (Mackenzie, Joseph, *Soc.* **85**, 793). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. β-Naphthol in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 200° oder in eisessigsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas rauchender Salzsäure oder konz. Schwefelsäure im Wasserbade (Claisen, *B.* **19**, 3317; *A.* **237**, 265; vgl. Trzciński, *B.* **16**, 2839; **17**, 499). Durch 10-stündiges Erhitzen von Benzal-di-β-naphthol (Bd. VI, S. 1064) mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 200° (Hewitt, Turner, *B.* **34**, 204). Entsteht auch aus Benzaldehyd-di-β-naphthylacetal (Bd. VII, S. 210) durch mehrstündiges Erwärmen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade oder durch kurzes Erhitzen für sich auf 210° (Cl., *A.* **237**, 270). — *Darst.* Man erhitzt ein Gemenge von 14,4 Tln. β-Naphthol, 5,3 Tln. Benzaldehyd und 12 Tln. Eisessig im geschlossenen Rohr 1—2 Tage auf 200°; man vermischt das Reaktionsprodukt mit dem doppelten Vol. 80%igem Alkohol, saugt nach einigem Stehen ab und krystallisiert aus Eisessig oder Essigester um (Cl., *A.* **237**, 265). Man löst 2 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Eisessig (2 Gew.-Tle. auf 1 Gew.-Tl. β-Naphthol), fügt einige Tropfen Schwefelsäure oder 1—2 ccm rauchender Salzsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Produkt krystallinisch erstarrt; man saugt ab, wäscht die Krystalle mit Eisessig und krystallisiert sie aus Eisessig um (Cl., *A.* **237**, 266). — Farblose Prismen oder Täfelchen (aus Eisessig). F: 189—190° (Cl.), 190—191° (Ma., Jo.; Tr.), 191° (korr.) (He., Tu.). Wenig löslich in der Kälte in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, reichlich in der

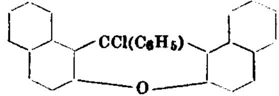
---

[1]) Zur Bezifferung des Cöroxens vgl. S. 89.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Wärme, leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (CL.; MA., JO.). Unlöslich in Alkalien (CL.; TR.). Löslich in wamer konzentrierter Schwefelsäurre mit hellgelbroter Farbe und grünlicher Fluorescenz (CL.). — Wird in siedender eisessigsaurer Lösung durch Braunstein und Salzsäure zu Phenyl-dibenzoxanthyliumsalz (s. bei 9-Phenyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthydrol, S. 150) oxydiert (WERNER, *B.* **34**, 3304). Kocht man die eisessigsaure Lösung $^1/_2$ Stunde mit Bleidioxyd und versetzt dann mit Wasser, so scheidet sich 9-Phenyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthydrol aus (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 168). Nitrierung: MA., JO.; vgl. DISCHENDORFER, NESITKA, *M.* **50** [1928], 23. Wird durch rauchende Schwefelsäure in eine β-Naphthol-disulfonsäure verwandelt (MA., JO.). Wird von Essigsäureanhydrid bei 200° nicht verändert (CL.; TR.).

9-Chlor-9-phenyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-Chlor-4-phenyl-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran][1]) $C_{27}H_{17}OCl$, s. nebenstehende Formel. Vgl. dazu die Salze des 9-Phenyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthydrols, S. 150.



9-[2-Nitro-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-[2-Nitro-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran][1]) $C_{27}H_{17}O_3N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4\cdot NO_2)}{O}>C_{10}H_6$. *B.* Durch kurzes Kochen einer eisessigsauren Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und β-Naphthol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZENONI, *G.* **23** II, 218). — Hellgrüne nadelförmige Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr wenig löslich.

9-[3-Nitro-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-[3-Nitro-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran][1]) $C_{27}H_{17}O_3N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4\cdot NO_2)}{O}>C_{10}H_6$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von 3-Nitro-benzal-di-β-naphthol (Bd. VI, S. 1064) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZENONI, *G.* **23** II, 220). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in gelben Krystallen (WERNER, *B.* **39**, 1290), aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in silberweißen Schuppen. Schmilzt bei 220° (Z.), 218—220° (W.). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Benzol (Z.). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Z.).

9-[4-Nitro-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-[4-Nitro-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran] $C_{27}H_{17}O_3N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4\cdot NO_2)}{O}>C_{10}H_6$. *B.* Beim Kochen eines Gemisches von 4-Nitro-benzaldehyd und β-Naphthol in Eisessig bei Gegenwart von rauchender Salzsäure (ZENONI, *G.* **23** II, 221). Aus 2 Mol.-Gew. β-Naphthol und 1 Mol.-Gew. [4-Nitro-benzal]-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) bei 195—200° (ULLMANN, RACOVITZA, ROZENBAND, *B.* **35**, 318). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 314° (korr.) (U., RA., RO.). Schwer löslich (Z.). Beständig gegen Essigsäureanhydrid (Z.).

4. Tetraphenylfuran, Lepiden

$C_{28}H_{20}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (MAGNANINI, ANGELI, *G.* **19**, 270). — *B.* Entsteht, neben Benzil (Bd. VII, S. 747) und einem Öl, durch 7—8-stündiges Erhitzen von 1 Tl. Benzoin (Bd. VIII, S. 167) mit etwas mehr als $1^1/_2$ Tln. bei + 8° gesättigter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130°; das Reaktionsprodukt wird vom Öl und von Benzil durch Waschen mit Äther oder Alkohol befreit (ZININ, *J. pr.* [1] **101**, 160; *Z.* **1867**, 313; *J.* **1867**, 416). Bei 2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Didesyl oder Isodidesyl (Bd. VII, S. 841) mit 10 Tln. bei 8° gesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° (MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 855; *G.* **19**, 269). Aus cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) beim Behandeln mit Zink in heißer Essigsäure (ZI., *J. pr.* [1] **101**, 165; *J.* **1867**, 417; *Z.* **1867**, 315), bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) bei 140° (BERLIN, *A.* **153**, 131) oder bei der Destillation mit Zinkstaub (DORN, *A.* **153**, 353). Entsteht neben Didesyl durch Behandeln von cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben in siedendem Alkohol mit Natriumamalgam und soviel Essigsäure, daß die Flüssigkeit stets neutral bleibt (ZI., Ж. **7**, 189; *J.* **1875**, 410; vgl. MA., A., *B.* **22**, 854; *G.* **19**, 267). Neben Benzil beim Erhitzen von cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben mit Benzoin und Wasser auf 150° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **4**, 338). Beim Kochen von trans-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 844) mit Zink und Eisessig, neben Didesyl (Bd. VII, S. 841) (ZI., Ж. **7**, 188; *J.* **1875**, 409; *B.* **8**, 696; vgl. MA., A., *B.* **22**, 854; *G.* **19**, 267). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol und Essigsäure). F: 175° (ZI.), 172—172,5° (MA., A.). Verdampft bei 220°; unlöslich in Wasser; löslich in 170 Tln. kochendem Alkohol, in 52 Tln. Äther bei 17°, in 8 Tln. kaltem Benzol (ZI., *J. pr.* [1] **101**, 161; *Z.* **1867**, 314; *J.* **1867**,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

416), in 16 Tln. Essigsäure (D: 1,0659) (ZI., *J.* **1876**, 427). — Wird durch alkoh. Kali nicht angegriffen (ZI., *J. pr.* [1] **101**, 161; *Z.* **1867**, 314; *J.* **1867**, 416). Wird in essigsaurer Lösung durch Chromsäure, Salpetersäure (ZI., *J. pr.* [1] **101**, 164; *Z.* **1867**, 314; *J.* **1867**, 416) oder Chlor (ZI., *J.* **1876**, 426) zu cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) oxydiert. Wird durch Erhitzen mit 4 Tln. Phosphorpentachlorid auf 115—120° und Eintragen des Produkts in Wasser in das Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 202° (Bd. VII, S. 845) übergeführt (ZI., Ж. **5**, 23; *B.* **5**, 1106). Beim Erhitzen gleicher Teile Lepiden und Phosphorpentachlorid wird das Dichlorlepiden vom Schmelzpunkt 169° (s. u.) erhalten (ZI., Ж. **5**, 22; *B.* **5**, 1105). DORN, *A.* **153**, 355 erhielt aus Lepiden und Phosphorpentachlorid ein Dichlorlepiden vom Schmelzpunkt 156° (s. u.). Beim Versetzen einer Lösung von Lepiden in heißem Eisessig mit Brom entsteht Dibromlepiden (s. u.) (ZI., *Z.* **1867**, 315).

Chlorlepiden $C_{28}H_{19}OCl$. *B.* Bei 24-stündiger Einw. von Natriumamalgam auf eine heiße alkoh. Lösung des Dichlorlepidens vom Schmelzpunkt 156° (s. u.) (DORN, *A.* **153**, 355). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—146°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dichlorlepiden vom Schmelzpunkt 166° $C_{28}H_{18}OCl_2$. *B.* Entsteht neben x.x-Dichlor-[α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan] (Bd. VII, S. 841) aus dem Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 202° (Bd. VII, S. 845) oder aus dem Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 230° (Isodichlordibenzoylstilben, Bd. VII, S. 845) durch längeres Kochen in essigsaurer Lösung mit Zink oder durch langsames Eintragen von Natriumamalgam und Essigsäure in die siedende alkoholische Lösung (ZININ, Ж. **7**, 194, 332; *J.* **1875**, 412; **1876**, 426). — Nadeln. F: 166°. Löslich in 174 Tln. siedendem Alkohol (von 95%); leicht löslich in Äther (ZI., Ж. **7**, 194, 332; *J.* **1875**, 413). Wird durch oxydierende Mittel in das Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 202° übergeführt (ZI., *J.* **1876**, 426).

Dichlorlepiden vom Schmelzpunkt 169° $C_{28}H_{18}OCl_2$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Teile Lepiden und Phosphorpentachlorid (ZININ, Ж. **5**, 22; *B.* **5**, 1105). — Nadeln (aus Äther oder Essigsäure). F: 169°. 1 Tl. löst sich in 66 Tln. kochendem Alkohol (von 95%), leicht löslich in Äther.

Dichlorlepiden vom Schmelzpunkt 156° $C_{28}H_{18}OCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Lepiden oder cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) (DORN, *A.* **153**, 355). Aus dem bei 178° schmelzenden Dichlordibenzoylstilben (Bd. VII, S. 845) beim Behandeln mit Zink und Eisessig (DORN, *A.* **153**, 355). — Weiße Nädelchen oder Spieße. F: 156°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Wird in heißer alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in Chlorlepiden (s. o.) übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 210° Oktachlorlepiden (s. u.).

Pentachlorlepiden $C_{28}H_{15}OCl_5$. *B.* Aus cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) beim ½-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 200° (DORN, *A.* **153**, 355). — Undeutliche Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 186° Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Benzol.

Hexachlorlepiden $C_{28}H_{14}OCl_6$. *B.* Aus dem Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 178° (Bd. VII, S. 845) durch 1-stündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 200° (DORN, *A.* **153**, 356). — Gelb, amorph. Schmilzt zwischen 80° und 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Oktachlorlepiden $C_{28}H_{12}OCl_8$. *B.* Aus dem Dichlorlepiden vom Schmelzpunkt 156° (s. o.) durch 7-stündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 210° (DORN, *A.* **153**, 357). — Orangegelb, amorph. F: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Dibromlepiden $C_{28}H_{18}OBr_2$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Lepiden in Essigsäure unter allmählichem Zusatz von Brom (ZININ, *Z.* **1867**, 315). Entsteht, neben x.x-Dibrom-[α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan] (Bd. VII, S. 841) beim Behandeln der beiden stereoisomeren Dibromdibenzoylstilbene (Bd. VII, S. 845) mit Zink und Essigsäure (ZININ, Ж. **7**, 330; *B.* **8**, 1681; *J.* **1876**, 425). — Weiße Blättchen (aus Essigsäure), Nädelchen (aus Alkohol). F: 190° (Z.), 185° (BERLIN, *A.* **153**, 131). Löslich in 410 Tln. Alkohol (von 94%), in 44 Tln. kochender und in 66 Tln. kalter Essigsäure (D: 1,0659), in 50 Tln. Äther (Z.). Wird in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure zu dem Dibromdibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 222° oxydiert (Z.).

Tetraphenylthiophen, Thionessal, Thiolepiden $C_{28}H_{20}S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \!\!-\!\!-\!\! & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot & S & \cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (BAUMANN, KLETT, *B.* **24**, 3312). —

B. Bei 10-tägigem Erhitzen von 2 g Schwefel und 10 g Toluol im geschlossenen Rohr auf 250° bis 300°, neben Stilben (Bd. V, S. 630) (ARONSTEIN, VAN NIEROP, *R.* **21**, 449). Bei mehrstündigem Erhitzen von Stilben mit Schwefel auf 250° (BAUMANN, KLETT, *B.* **24**, 3311) neben Toluol und α.β.γ.δ-Tetraphenyl-butan (Bd. V, S. 741) (FROMM, ACHERT, *B.* **36**, 543). Durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in auf 260° erhitztes Stilben, neben Toluol (FR., A., *B.* **36**, 541). Durch Erhitzen von Dibenzylsulfid (Bd. VI, S. 455) oder von Dibenzyldisulfid (Bd. VI, S. 465), neben Toluol, Stilben und α.β.γ.δ-Tetraphenyl-butan (MÄRCKER, *A.* **136**, 94; FORST, *A.* **178**, 376; FROMM, ACHERT, *B.* **36**, 538). Bei der trocknen Destillation von amorphem polymerem Thiobenzaldehyd (Bd. VII, S. 266), neben Stilben (LAURENT, *A.* **52**, 354). Beim Erhitzen der beiden stereoisomeren Tristhiobenzaldehyde (Syst. No. 2952) oder besser des amorphen polymeren Thiobenzaldehyds auf 240—250° (BAU., FROMM, *B.* **24**, 1456; BAU., KL., *B.* **24**, 3310, 3312). Durch trockne Destillation des Natriumsalzes der Thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 419) (FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2861). Bei der trocknen Destillation von Dibenzoylsulfid (Bd. IX, S. 423) oder von Dibenzoyldisulfid (Bd. IX, S. 424) (FR., SCHMOLDT, *B.* **40**, 2863; vgl. FR., KLINGER, *A.* **394** [1912], 342). Bei der trocknen Destillation von 5 Gew.-Tln. phenylessigsaurem Barium (Bd. IX, S. 431) mit 1 Gew.-Tl. Schwefel, neben anderen Produkten (FORST, *A.* **178**, 380). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylessigsäure oder Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) mit 1 Mol.-Gew. Schwefel erst auf 220°, dann auf 260° (ZIEGLER, *B.* **23**, 2473). Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der Toluol-ω-sulfonsäure (Bd. XI, S. 116) neben anderen Produkten (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3313). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 184° (FO.; FR., A.; FR., SCHM.), 183—184° (BAU., KL.), 181—182° (Z.). Sublimiert unverändert (MÄ.; FO.). Siedet bei etwa 460° (FO.). Ziemlich leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Alkohol (MÄ.; FO.). — Chromsäuremischung oxydiert zu Benzoesäure (FO.). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) (FLEISCHER, *A.* **144**, 195; BERLIN, *A.* **153**, 130; DORN, *A.* **153**, 352). Thionessal wird durch Erhitzen in Äther- oder Benzollösung mit Natrium nicht verändert (FL.). Beim Leiten von Thionessal-Dampf über schwach rotglühendes Eisen- oder Kupferpulver tritt nur geringfügige Zersetzung ein (DORN, *A.* **153**, 350). Behandelt man Thionessal in alkoholisch-benzolischer Lösung mit Zink und Salzsäure, so entsteht α.β.γ.δ-Tetraphenyl-butan (Bd. V, S. 741) und Schwefelwasserstoff (FR., A.). Wird durch schmelzendes Kali (FL.) oder durch kochendes alkoholisches Kali (LAU.; FO.) nicht verändert. Gibt beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in der Retorte auf 150° Dichlorthionessal (s. u.), beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 150—165° Tetrachlorthionessal (s. u.) (D., *A.* **153**, 350). Beim Eintropfen von Brom in eine wäßr. Suspension von Thionessal entsteht Tribromthionessal (s. u.) (FL.). Liefert mit konz. Salpetersäure (Z., *B.* **23**, 2474) oder beim Übergießen mit rauchender Salpetersäure (FL.) Tetranitrothionessal (s. u.); beim längeren Kochen mit rauchender Salpetersäure erfolgt Oxydation unter schließlicher Bildung von 4-Nitro-benzoesäure (FL.). Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Thionessal: FL., *A.* **144**, 202. Thionessal löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellroter, beim Erwärmen kirschrot werdender Farbe; auf Zusatz von Isatin entsteht bei vorsichtigem Erwärmen eine dunkelgrüne Färbung (BAU., KL.).

Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$. *B.* Beim 2—3-stündigen Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Thionessal mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in einer Retorte auf 150°; man krystallisiert den Retorteninhalt wiederholt aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um (DORN, *A.* **153**, 350). — Weiße körnig-krystallinische Masse. F: 219°. So gut wie unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol. Verwandelt sich beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure in das Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 178° (Bd. VII, S. 845).

Tetrachlorthionessal $C_{28}H_{16}Cl_4S$. *B.* Bei etwa 10-stündigem Erhitzen von Thionessal mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 150—165° (DORN, *A.* **153**, 351). — Krystallinisch.

Tribromthionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$. *B.* Durch Eintropfen von Brom in eine wäßr. Suspension von Thionessal (FLEISCHER, *A.* **144**, 194). — Mikroskopische Krystalle (aus Petroleum). F: 265—270°. Unlöslich in Alkohol und Äther. Wird von kochender alkoholischer Kalilösung nicht angegriffen. — Gibt mit Brom Tetrabromthionessal (s. u.). Einw. von rauchender Salpetersäure auf Tribromthionessal: FL., *A.* **144**, 201.

Tetrabromthionessal $C_{28}H_{16}Br_4S$. *B.* Aus Tribromthionessal und Brom (FLEISCHER, *A.* **144**, 195). — Unlöslich in Alkohol, Äther und Petroleum.

Tetranitrothionessal $C_{28}H_{16}O_8N_4S = (O_2N)_4C_{28}H_{16}S$. *B.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Salpetersäure (FLEISCHER, *A.* **144**, 197). — Gelbes amorphes Pulver (aus Petroleum). Schmilzt oberhalb 250°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in viel siedendem Petroleum.

5. **9-[4-Isopropyl-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-[4-Isopropyl-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran]**[1]) $C_{30}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Cuminol (Bd. VII, S. 318) mit β-Naphthol in Eisessiglösung im Einschmelzrohr bei 190—200° (ROGOW, *B.* **33**, 3537). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 238°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in heißem Eisessig, leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton. Löslich in warmer Schwefelsäure mit hellroter Farbe und grünlicher Fluorescenz.

CH[C_6H_4·CH(CH_3)$_2$] ... O

U. Stammkern $C_nH_{2n-40}O$.

[Diphenanthreno-9'.10':2.3;9''.10'':4.5-furan][1]), **2.3;4.5-Bis-diphenylen-furan** $C_{28}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht, neben 9-Oxy-10-oxo-9-[10-oxo-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-phenanthren-dihydrid-(9.10) $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot HC\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot CO \quad OC\cdot C_6H_4 \end{matrix}$ (Bd. VIII, S. 374), bei der Destillation von Hydrophenanthrenchinon-monoacetat (Bd. VI, S. 1036) unter einem Druck von 20 mm (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 772). Neben 9-Oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 706) und Di-[phenanthryl-(9)]-äther (Bd. VI, S. 707) beim Kochen von Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und rotem Phosphor (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1120). Durch kurzes Kochen von 9-Oxy-10-oxo-9-[10-oxo-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-phenanthren-dihydrid-(9.10) mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 2) (J., F., *Soc.* **71**, 1122). Aus der durch Einw. von hochkonzentrierter Salzsäure auf das nadelförmige Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrin (Bd. X, S. 570) entstehenden Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot CH\text{——}NH \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3239) durch 6-stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 130°, neben 9-Oxy-phenanthren und Di-[phenanthryl-(9)]-äther (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 698). — Weiße Nadeln. F: 306° (J., F.), 305° (J., KN.). Unlöslich in Benzol und Eisessig (J., KL.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Lösung, die beim Stehen, besonders bei Zusatz von wenig Natriumnitrit dunkler wird (J., F.).

V. Stammkern $C_nH_{2n-42}O$.

1(CH$_2$).9-[α.α-Diphenylen-benzylen]-xanthen, 10.10-Diphenyl-cöroxan[2]) $C_{32}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Kochen von 1 g 2-Xanthyl-triphenylcarbinol (S. 152) mit 10 Tln. Eisessig bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (ULLMANN, TCHERNIAC, *B.* **38**, 4111). — Weiße Kryställchen. F: 325°. Kaum löslich in der Kälte, schwer in der Wärme in Alkohol, Äther und Eisessig; reichlicher löslich in siedendem Benzol oder Toluol.

C(C_6H_5)$_2$ ... HC ... O

W. Stammkern $C_nH_{2n-44}O$.

9.9-Diphenyl-3.4;5.6-dibenzo-xanthen, 4.4-Diphenyl-[dinaphtho-1'.2':2.3;2''.1'':5.6-pyran][1]) $C_{33}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet in ein Gemisch von 18,2 g Benzophenon, 28,8 g α-Naphthol und 10 g Chlorzink bei 150° eine halbe Stunde trocknen Chlorwasserstoff ein und erhitzt weitere 3 Stunden auf 150—160° (CLOUGH, *Soc.* **89**, 775). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 273°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz.

C(C_6H_5)$_2$ ... O

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

[2]) Zur Bezifferung des Cöroxans vgl. S. 87.

X. Stammkern $C_nH_{2n-50}O$.

Tetraphenyl-diphenylen-trimethylenoxyd $C_{39}H_{28}O$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\C(C_6H_5)_2\end{matrix}>O$ oder $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>C<\frac{C(C_6H_5)_2}{O}>C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}O\cdot C(C_6H_5)_2\\O\cdot C(C_6H_5)_2\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2952) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 736). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 202—203°. — Beim Erhitzen in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure auf 110—120° entsteht α.α.β.β-Tetraphenyl-γ-diphenylen-propan (Bd. V, S. 763); bei durchgreifender Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wird Fluoren und Diphenylmethan gebildet. Beim Eintragen von Zinkstaub in die heiße Eisessiglösung entstehen außer α.α.β.β-Tetraphenyl-diphenylen-propan zwei Verbindungen $C_{39}H_{30}O$ von den Schmelzpunkten 186° und 223°.

Y. Stammkern $C_nH_{2n-52}O$.

6'.5"- oder 5'.6"-Dibenzyl-[diacenaphthyleno-1'.2':2.3; 1".2":4.5-furan] [1]) $C_{38}H_{24}O$, Formel I oder II (systematische Stammverbindung des Dibenzyl-diacenaphthylenothiophens).

I. [Strukturformel: $C_6H_5\cdot CH_2$- … C·O·C … -$CH_2\cdot C_6H_5$] II. [Strukturformel: $C_6H_5\cdot CH_2$- … C·O·C … -$CH_2\cdot C_6H_5$]

6'.5"- oder 5'.6"-Dibenzyl-[diacenaphthyleno-1'.2':2.3;1".2":4.5-thiophen] [1]), **Dibenzyl-[di-peri-naphthylen-thiophen]** $C_{38}H_{24}S$, Formel III oder IV. Das Molekular-

III. [Strukturformel: $C_6H_5\cdot CH_2$- … C·S·C … -$CH_2\cdot C_6H_5$] IV. [Strukturformel: $C_6H_5\cdot CH_2$- … C·S·C … -$CH_2\cdot C_6H_5$]

gewicht ist ebullioskopisch in Benzol und Anilin bestimmt (DZIEWOŃSKI, DOTTA, *Bl.* [3] **31**, 929). — *B.* Entsteht neben Tribenzyldekacyclen (Bd. V, S. 766) durch Erhitzen eines Gemisches von 5-Benzyl-acenaphthen (Bd. V, S. 708, Zeile 11—1 v. u.[2])) und Schwefel erst auf 210°, dann bis auf 245° (Dz., Do., *Bl.* [3] **31**, 927). — Hellrote Nadeln (aus Benzol). F: 207—210°. Sehr leicht löslich in siedendem Benzol, Toluol, Xylol, leicht in Chloroform, Anilin und Nitrobenzol, sehr wenig in Alkohol, Äther, Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig das Benzoylnaphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2501) der nebenstehenden Formel. [Strukturformel: $C_6H_5\cdot CO$-Naphthalin-$<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$]

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

[2]) Diese in Bd. V, S. 708 als 4-Benzyl-acenaphthen aufgeführte Verbindung wird nunmehr als 5-Benzyl-acenaphthen formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von DZIEWOŃSKI, RYCHLIK, *B.* **58**, 2240; DZ., LEONHARD, *C.* **1929** I, 1338.

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_3H_6O_2$.

1. *α-Oxy-α-methyl-äthylenoxyd, β-Oxy-propylenoxyd, α.β-Oxido-isopropylalkohol, 1.2-Epoxy-propanol-(2)*[1] $C_3H_6O_2 = H_2C\langle O \rangle C(CH_3)\cdot OH$. Vgl. hierzu Propanolon, Acetol $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$, Bd. I, S. 821.

2. *γ-Oxy-propylenoxyd, β.γ-Oxido-propylalkohol, 2.3-Epoxy-propanol-(1)*[1], *Glycid* (Epihydrinalkohol) $C_3H_6O_2 = H_2C\langle O \rangle CH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Epichlorhydrin (S. 6) mit trocknem Kaliumacetat (v. GEGERFELT, *Bl.* [2] **23**, 160) bis auf 150° (BRESLAUER, *J. pr.* [2] **20**, 190) und Behandeln des entstandenen Glycidacetats (S. 106) in äther. Lösung mit gepulvertem Ätznatron (v. G., *Bl.* [2] **23**, 160; BR., *J. pr.* [2] **20**, 192). Durch Behandeln von Glycerin-α-monochlorhydrin (Bd. I, S. 473) mit der berechneten Menge alkoh. Kali oder Natriumäthylat (NEF, *A.* **335**, 232). Entsteht neben anderen Verbindungen in kleiner Menge beim Eintragen von 1 Tl. gepulvertem Bariumoxyd in ein Gemisch von 1 Tl. Glycerin-α-monochlorhydrin und 1 Tl. absol. Äther (HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 114). Entsteht neben Wasserstoff beim Eintragen von 60 g Natrium in die Lösung von 350 g Glycerin-α-monochlorhydrin in dem 2—3-fachen Volumen absol. Äther (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 482). Aus Allylalkohol (Bd. I, S. 436) und Benzopersäure (Bd. IX, S. 178) bei 0° in Äther oder Chloroform (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4813). — Farblose Flüssigkeit. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 161—163° (v. G.); Kp_{751}: 162—163° (P.); Kp: 160—161° (BI.), 160° (BR.); Kp_{15}: 62° (N.). D^0: 1,165 (H.); D_0^0: 1,1270; D_{15}^{15}: 1,1136 (P.); D^{22}: 1,111 (N.). Löslich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther (v. G.), unlöslich in Benzol (H.). n_D^{15}: 1,4350 (P.). — Glycid läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang unverändert aufbewahren (N.). Beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 200—220° findet Umwandlung in ein schwach gelbliches Harz von süßem Geschmack statt (N.). Liefert beim Durchleiten durch ein auf 450° erhitztes, mit Bimsstein gefülltes Rohr Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Acetol und Kohle (N.). Gibt beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat Acrolein (Bd. I, S. 725) (v. G.). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (N.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur (BR.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° erfolgt glatte Bildung von Glycerin (v. G.; H.; N.). Glycid gibt mit Salzsäure Glycerin-α-monochlorhydrin (v. G.; H.; BI.), mit verd. Salpetersäure sehr wenig Glycerin-α-mononitrat (Bd. I, S. 514) (H.; vgl. N.). Beim Vermischen von 1 Tl. Glycid mit 100 Tln. 25%igem Ammoniak entsteht 3-Amino-propandiol-(1.2) (Bd. IV, S. 301); analog verläuft die Reaktion mit Alkylaminen (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* **32**, 752; L. K., D. R. P. 107510; *C.* **1900** I, 1087). Chlorschwefel S_2Cl_2 erzeugt bei 110° symm. Glycerindichlorhydrin (Bd. I, S. 364) (BI.). Beim Erhitzen von Glycid mit absol. Alkohol auf 100° erhält man etwas Glycerin-α-monoäthylin (Bd. I, S. 512) (N.). Glycid verbindet sich sehr rasch mit Glycerin zu Polyglycerinen (H.). Liefert mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid Acetate des Glycerins (BI.). Beim Zutropfen von Acetylchlorid zu einer äther. Lösung von Glycid entsteht ein Gemisch von γ-Chlor-propylenglykol-β-acetat (Bd. II, S. 142) und β-Chlor-trimethylenglykol-monoacetat (Bd. II, S. 143) (BI.).

Glycidmethyläther $C_4H_8O_2 = H_2C\langle O \rangle CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-γ-methoxy-propan (Bd. I, S. 476) durch Einw. konz. Alkalilauge (HENRY, *C.* **1904** II, 302; *R.* **23**, 351). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 115—118°. Löslich in Wasser.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Glycidäthyläther (Epiäthylin) $C_5H_{10}O_2 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Volume von Epichlorhydrin (S. 6) und absol. Alkohol auf 180° und Behandeln des hierbei entstehenden Gemisches mit konz. Kalilauge (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 57; *A. Spl.* **1**, 236). Durch Einw. von Ätzalkalien auf β-Chlor-α-oxy-γ-äthoxy-propan (Bd. I, S. 476) (HENRY, *B.* **5**, 450). Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. γ-Chlor-β-oxy-α-äthoxy-propan (Bd. I, S. 474) mit 2 Mol.-Gew. gepulvertem Ätznatron (NEF, *A.* **335**, 240). Durch Einw. von Kalilauge auf γ-Brom-β-oxy-α-äthoxy-propan (Bd. I, S. 475) (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 436; *Bl.* [3] **33**, 467). Wurde einmal erhalten beim Schütteln von Äthylpropargyläther (Bd. I, S. 454) mit einer wäßr. Lösung von verunreinigtem Quecksilberbromid (PERATONER, *G.* **24** II, 37). — Schwach ätherartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{759,5}$: 128° (korr.); D^0: 0,9646; $D^{20,87}$: 0,8268 (P.); D^{12}: 0,94 (H.). Löslich in kaltem Wasser (R.). — Verhalten des Glycidäthyläthers beim Durchleiten durch ein auf 450° erhitztes, mit Bimsstein gefülltes Rohr: NEF. Glycidäthyläther liefert mit Salzsäure γ-Chlor-β-oxy-α-äthoxy-propan (R.). Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid Äthyl-[β.γ-dichlor-propyl]-äther (Bd. I, S. 356) (H.). Reagiert mit Cyanwasserstoff unter Bildung von β-Oxy-γ-äthoxy-butyronitril (Bd. III, S. 399) (L.).

Glycidisoamyläther $C_8H_{16}O_2 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Behandeln von γ-Chlor-β-oxy-α-isoamyloxy-propan (α-Monoisoamyläther des γ-Chlor-propylenglykols, Bd. I, S. 474) mit siedender Kalilauge (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 54; *A. Spl.* **1**, 235). — Kp: 188°. D^{20}: 0,90. Unlöslich in Wasser. — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure wieder zu γ-Chlor-β-oxy-α-isoamyloxy-propan.

Glycidphenyläther $C_9H_{10}O_2 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Phenol mit Epichlorhydrin im Druckrohr auf 150°, neben vorwiegend sich bildendem γ-Chlor-β-oxy-α-phenoxy-propan (γ-Chlor-propylenglykol-α-phenyläther, Bd. VI, S. 147) (v. LINDEMAN, *B.* **24**, 2146). Beim Stehen einer Lösung von Phenol in Natronlauge mit Epichlorhydrin (v. L.; BOYD, MARLE, *Soc.* **93**, 840). Durch Behandlung von γ-Chlor-β-oxy-α-phenoxy-propan mit siedender Natronlauge (v. L.). — Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 234° (v. L.); Kp: 243—244° (korr.) (B., M.); Kp_{23}: 133° (B., M.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 110—120° Glycerin-α-phenyläther (Bd. VI, S. 149) (v. L.). Wird durch eine Lösung von Phenol in wäßr. Kalilauge oder durch eine alkoh. Lösung von Phenol und Natriumäthylat in Glycerin-α.α'-diphenyläther (Bd. VI, S. 149) übergeführt (v. L.; B., M.). Liefert mit Phosphorpentachlorid in Chloroform [β.γ-Dichlor-propyl]-phenyläther (Bd. VI, S. 142) (B., M.).

Glycid-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther $C_9H_7O_2Br_3 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Epichlorhydrin beim Schütteln mit Natronlauge (COHN, PLOHN, *B.* **40**, 2601). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109—110° (korr.) (MARLE, *Soc.* **101** [1912], 308).

Glycid-o-tolyläther $C_{10}H_{12}O_2 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 4-tägigem Stehen von o-Kresol in wäßr. Natronlauge mit Epichlorhydrin (BOYD, KNOWLTON, *Soc.* **95**, 1803). — Farbloses Öl. Kp_{14}: 134,5°. — Beim Behandeln mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak entstehen β-Oxy-γ-o-kresoxy-propylamin (Bd. VI, S. 357), Bis-[β-oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-amin (Bd. VI, S. 358) und Tris-[β-oxy-γ-o-kresoxy-propyl]-amin (Bd. VI, S. 358).

Glycid-p-tolyläther $C_{10}H_{12}O_2 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man läßt eine alkal. Lösung von p-Kresol mit Epichlorhydrin stehen (v. LINDEMAN, *B.* **24**, 2148; vgl. BOYD, MARLE, *Soc.* **93**, 839). — Flüssig. Siedet bei 200 mm Druck unter geringer Zersetzung bei 210° (v. L.). Kp_{17}: 136° (B., M.).

Glycid-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-äther, Glycidthymyläther $C_{13}H_{18}O_2 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymol (Bd. VI, S. 532) und Epichlorhydrin in Gegenwart wäßr. Natronlauge (BOYD, MARLE, *Soc.* **95**, 1808). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 158°.

Glycid-α-naphthyläther $C_{13}H_{12}O_2 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von α-Naphthol mit Epichlorhydrin (v. LINDEMAN, *B.* **24**, 2149). — Öl. Siedet bei 200 mm Druck unter teilweiser Zersetzung gegen 263°.

Diglycidäther des Brenzcatechins $C_{12}H_{14}O_4 = (H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_4$. Eine von v. LINDEMAN, *B.* **24**, 2149 mit dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von FOURNEAU, *C.* **1910** I, 1134 als Brenzcatechin-[γ-oxy-propylen]-äther $C_6H_4\langle{}^{O \cdot CH_2}_{O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH}$ (Syst. No. 2695) erkannt worden.

Glycidacetat $C_5H_8O_3 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trocknem Kaliumacetat (v. GEGERFELT, *Bl.* [2] **23**, 160) auf 110—115° und dann auf 150° (BRESLAUER, *J. pr.* [2] **20**, 190) neben anderen Produkten (vgl. die Anm. auf S. 8). Aus β-Chlor-trimethylenglykol-monoacetat (Bd. II, S. 143) in äther. Lösung mit Natrium (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 493). — Kp: 168—169° (v. G.), 167—168° (BI.). D_{20}^{20}: 1,129 (BR.). Mischt sich mit Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser (BR.). — Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber aus (BR.). Verbindet sich mit Salzsäure (v. G.). Beim Behandeln seiner äther. Lösung mit gepulvertem Ätznatron entsteht Glycid (S. 104) (v. G.; BR.).

Glycidstearolat $C_{21}H_{36}O_3 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot C{:}C\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Stearolsäure (Bd. II, S. 495) mit Epichlorhydrin im Druckrohr auf 160° (QUENSELL, *B.* **42**, 2444). — Schuppen (aus Alkohol). F: 36°. Jodzahl: QU.

Glycidbehenolat $C_{25}H_{44}O_3 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot C{:}C\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Behenolsäure (Bd. II, S. 497) mit Epichlorhydrin im Druckrohr auf 180° (QU., *B.* **42**, 2447). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 43°. Leicht löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Jodzahl: QU.

Brenztraubensäureester des Glycids (Pyruvin) $C_6H_8O_4 = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. Der unter diesem Namen beschriebenen Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BRIGL, SCHÜTZE, HARTUNG, *A.* **476**, 218, 221 die Formel I oder II zuerkannt worden; demgemäß ist sie unter Syst. No. 2959 eingeordnet.

I. $H_2C-CH-CH_2$; $O\ O$; $OC-C(CH_3)-O$ II. $H_2C-CH-CH_2$; O; CO; $O-C(CH_3)-O$

Bis-[β.γ-oxido-propyl]-äther, Diglycidäther $C_6H_{10}O_3 = (H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 33,3 g Epijodhydrin (S. 10) mit 27,4 g trocknem Silberoxyd in absol. Äther auf 60—100° (NEF, *A.* **335**, 238). — Farbloses Öl. Kp_{22}: 103°. D^{22}: 1,119. Leicht löslich in Wasser. — Verhalten beim Durchleiten durch ein mit Bimsstein gefülltes, auf 440—450° erhitztes Rohr: N. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in Bis-[β.γ-dioxy-propyl]-äther (Bd. I, S. 513) über.

Glycidnitrat, „Nitroglycid" $C_3H_5O_4N = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus 1 Tl. Epijodhydrin und der berechneten Menge gepulvertem Silbernitrat bei kurzem Erwärmen mit 2 Tln. absol. Äther (NEF, *A.* **335**, 238). Aus Glycerin-α.α'-dinitrat und Glycerin-α.β-dinitrat (Bd. I, S. 515) beim Behandeln mit Alkalien (WILL, *B.* **41**, 1117). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{15}: 62—64° (N.); siedet unter teilweiser Zersetzung bei 174° (W.). $D^{11,5}$: 1,324 (N.), D^{20}: 1,332 (W.). Verpufft beim Erhitzen über 200° (N.). Unlöslich in Wasser (N.). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Glycerin-α-mononitrat (Bd. I, S. 514) (W.).

γ-Sulfhydryl-propylenoxyd, γ-Mercapto-propylenoxyd, β.γ-Oxido-propylmercaptan, 2.3-Epoxy-propanthiol-(1)[1]) $C_3H_6OS = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Epichlorhydrin und alkoh. Kaliumhydrosulfid (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 66; *A. Spl.* **1**, 240). — Zähe Flüssigkeit, die nach 3—4 Tagen erstarrt. Sehr schwach, aber unangenehm riechend. Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung. Seine alkoh. Lösung gibt mit den Salzen der Schwermetalle Niederschläge.

Dimethyl-[β.γ-oxido-propyl]-sulfoniumjodid $C_5H_{11}OIS = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot S(CH_3)_2I$. *B.* Man erhitzt Epirhodanhydrin (s. u.) mit der 3-fachen Menge Methyljodid 6 Stunden auf 100° (ENGLE, *Am. Soc.* **20**, 677). — Platten (aus Wasser). Zersetzt sich bei 195—200°, ohne zu schmelzen.

γ-[α-Naphthylsulfon]-propylenoxyd(?), [β.γ-Oxido-propyl]-α-naphthyl-sulfon(?) $C_{13}H_{12}O_3S = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ (?) s. Bd. VI, S. 622.

γ-[β-Naphthylsulfon]-propylenoxyd(?), [β.γ-Oxido-propyl]-β-naphthyl-sulfon(?) $C_{13}H_{12}O_3S = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ (?) s. Bd. VI, S. 658.

γ-Rhodan-propylenoxyd, β.γ-Oxido-propylrhodanid, Epirhodanhydrin $C_4H_5ONS = H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Epichlorhydrin oder Epibromhydrin und

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Rhodankalium bei 40—50° (ENGLE, *Am. Soc.* **20**, 676). — Dunkelrote Flüssigkeit von Knoblauchgeruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Nicht destillierbar. Mit Methyljodid entsteht Dimethyl-[β.γ-oxido-propyl]-sulfoniumjodid (S. 106).

γ-Sulfhydryl-propylensulfid, γ-Mercapto-propylensulfid, Dithioglycid $C_3H_6S_2$ = $H_2C\overset{}{<}_{S}\!>CH\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus Trithioglycerin (Bd. I, S. 519) bei 140° (CARIUS, *A.* **124**, 241). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Äther. Spurenweise löslich in siedendem absolutem Alkohol.

γ-Phenylsulfon-propylensulfon $C_9H_{10}O_4S_2 = H_2C<_{SO_2}>CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt [β.γ-Dibrom-propyl]-phenyl-sulfon (Bd. VI, S. 298) mit alkoh. Kaliumsulfidlösung und oxydiert die entstandene Verbindung $C_{18}H_{20}O_6S_4$ (?) (Bd. VI, S. 298) mit Permanganat (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **56**, 447, 450). — Pulver. Ist bei 230° noch nicht geschmolzen.

γ-p-Tolylsulfon-propylensulfid $C_{10}H_{12}O_2S_2 = H_2C<_{S}>CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 418) und alkoh. Kaliumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 455). — Nädelchen. F: 180—181°. Löslich in warmem Alkohol, Essigester und Eisessig, unlöslich in Petroläther, Äther und Wasser.

γ-p-Tolylsulfon-propylensulfon $C_{10}H_{12}O_4S_2 = H_2C<_{SO_2}>CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von γ-p-Tolylsulfon-propylensulfid (s. o.) mit Permanganat (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 456). — Amorph. Schmilzt noch nicht bei 200°.

γ-[α-Naphthylsulfon]-propylensulfid $C_{13}H_{12}O_2S_2 = H_2C<_{S}>CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-α-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 622) und alkoh. Kaliumsulfid auf dem Wasserbade (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 467). — Dunkelgelbes amorphes Pulver.

γ-[β-Naphthylsulfon]-propylensulfid $C_{13}H_{12}O_2S_2 = H_2C<_{S}>CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-β-naphthyl-sulfon (Bd. VI, S. 658) und alkoh. Kaliumsulfid auf dem Wasserbad (T., H., *J. pr.* [2] **56**, 464). — Gelb, amorph.

2. 3-Oxy-furantetrahydrid, 3-Oxy-tetrahydrofuran $C_4H_8O_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot OH \\ H_2C\cdot O\cdot & & CH_2 \end{matrix}$

B. Durch längeres Kochen des Methyl-[γ.δ-dibrom-butyl]-äthers (Bd. I, S. 370) mit Wasser, neben α.β-Dioxy-δ-methoxy-butan (Bd. I, S. 519) (PARISELLE, *C. r.* **149**, 295). Durch Behandeln des [β-Brom-äthyl]-äthylenoxyds (S. 11) mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, neben α.δ-Dibrom-β-oxy-butan (Bd. I, S. 373) (P., *C. r.* **149**, 297). — Kp: 181°; Kp_{13}: 81—82°. D^0: 1,107. n_D^{20}: 1,4478. Liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid α.β.δ-Triacetoxy-butan (Bd. II, S. 148).

Carbanilsäurederivat $C_{11}H_{13}O_3N = OC_4H_7\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-furantetrahydrid und Phenylisocyanat (P., *C. r.* **149**, 296). — F: 120°.

3. Derivat einer Oxy-Verbindung $C_5H_{10}O_2$.

2-Chlor-1.4-epoxy-2-methyl-butanol-(3)[1] $C_5H_9O_2Cl$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC & — & CCl\cdot CH_3 \\ H_2C & —O— & CH_2 \end{matrix}$ (?) oder **2-Chlor-3.4-epoxy-2-methyl-butanol-(1)**[1] $C_5H_9O_2Cl$ = $H_2C<_{O}>CH\cdot CCl(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (?). *B.* Aus dem Dichlorhydrin des Isoprenerythrits (Bd. I, S. 483) durch Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 120° (MOKIJEWSKI, Ж. **30**, 891; *C.* **1899** I, 590). — F: 72,5—73°. Sublimiert leicht. Löslich in Wasser und Äther.

4. Oxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_2$.

1. ***2-Oxy-2.5-dimethyl-furantetrahydrid, 2-Oxy-2.5-dimethyl-tetrahydrofuran*** $C_6H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} & H_2C & — & CH_2 \\ CH_3\cdot & HC\cdot O\cdot & & C(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$.

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Acetylderivat $C_8H_{14}O_3 = OC_4H_5(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen von Hexanol-(5)-on-(2) (Bd. I, S. 834) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130—135° (LIPP, SCHELLER, *B.* **42**, 1966). — Farbloses, obstartig riechendes Öl. Kp: ca. 200°. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Liefert mit Hydroxylamin Hexanol-(5)-oxim-(2) (Bd. I, S. 835).

Benzoylderivat $C_{13}H_{16}O_3 = OC_4H_5(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexanol-(5)-on-(2) durch Benzoylchlorid und Natronlauge (L., SCH., *B.* **42**, 1965). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{12}: 105—106°; Kp_{720}: 200—203°. Leicht löslich in Äther und Alkohol; schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Reagiert weder mit Natriumdisulfit noch mit Hydroxylamin.

2. *[γ-Oxy-butyl]-äthylenoxyd, 5.6-Oxido-hexanol-(2), 5.6-Epoxy-hexanol-(2)* [1]) $C_6H_{12}O_2 = H_2C \underset{O}{—} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorhexylenglykol (Bd. I, S. 485) bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (KABLUKOW, Ж. **19**, 507). Beim Destillieren des Monoacetates des Chlorhexylenglykols (Bd. II, S. 144) mit gepulvertem, festem Kali (K., Ж. **19**, 508; *B.* **21** Ref., 54). — Flüssig. Kp: 178—181°; D_{20}^{21}: 1,0099. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich bei 115° nicht mit Wasser.

5. 4-Oxy-2-methyl-2-äthyl-furantetrahydrid(?), 4-Oxy-2-methyl-2-äthyl-tetrahydrofuran(?)

$C_7H_{14}O_2 = \begin{matrix} HO \cdot HC — CH_2 \\ H_2C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Man oxydiert Methyl-äthyl-allyl-carbinol (Bd. I, S. 447) mit Kaliumpermanganat und destilliert das erhaltene 3-Methyl-hexantriol-(3.5.6) (Bd. I, S. 522) mit verd. Schwefelsäure (WAGNER, BÖNING, Ж. **36**, 540; *J. pr.* [2] **71**, 419). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{758}: 201—203°. D_0^0: 1,00076; D_{20}^{20}: 0,98772. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

6. Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O_2$.

1. *4-Oxy-2-methyl-2-propyl-furantetrahydrid(?), 4-Oxy-2-methyl-2-propyl-tetrahydrofuran(?)* $C_8H_{16}O_2 = \begin{matrix} HO \cdot HC — CH_2 \\ H_2C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Man behandelt Methyl-propyl-allyl-carbinol (Bd. I, S. 449) mit Kaliumpermanganat und destilliert das erhaltene 4-Methyl-heptantriol-(1.2.4) (Bd. I, S. 523) unter Schwefelsäurezusatz (WAGNER, BÖNING, Ж. **36**, 541; *J. pr.* [2] **71**, 419). — Farblose Flüssigkeit. $Kp_{756,3}$: 217—219°. D_0^0: 0,99413; D_{20}^{20}: 0,98062. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. *α'-Oxy-α.α-dimethyl-α'-tert.-butyl-äthylenoxyd, 3.4-Oxido-2.2.4-trimethyl-pentanol-(3), 3.4-Epoxy-2.2.4-trimethyl-pentanol-(3)* [1]), *Oxoctenol* $C_8H_{16}O_2 = \frac{HO}{(CH_3)_3C} > C \underset{O}{—} C < \frac{CH_3}{CH_3}$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben Trimethylessigsäure (Bd. II, S. 319) und α-Oxy-α.γ.γ-trimethyl-valeriansäure (Bd. III, S. 353) bei der Oxydation von Diisobutylen von BUTLEROW (Bd. I, S. 222) durch wäßr. Kaliumpermanganatlösung (BUTLEROW, Ж. **14**, 201, 203; *B.* **15**, 1575). — Prismen. Riecht campherartig (B.). F: 49,5°; Kp: 178—178,5° (korr.) (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Alkalien; löst sich in Salzsäure und in Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen (B.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α.α-Dimethyl-α'-tert.-butyl-äthylenglykol (Bd. I, S. 493) (PRILESHAJEW, Ж. **36**, 874; *C.* **1904** II, 1025). Wird von Brom selbst beim Erwärmen kaum angegriffen (B.). Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung; verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (B.). Wird von Hydroxylamin nicht angegriffen (V. MEYER, NÄGELI, *B.* **16**, 1623). Wird durch Essigsäure bei 155° nur in geringer Menge verestert (MENSCHUTKIN, bei B., Ж. **14**, 207).

Acetylderivat $C_{10}H_{18}O_3 = OC_8H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. Oxoctenol und 2 Tln. Essigsäureanhydrid bei 150° (BUTLEROW, Ж. **14**, 204; *B.* **15**, 1576). — Flüssigkeit. Riecht etwas terpentinartig. Kp: 200—202°. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

7. Oxy-Verbindungen $C_9H_{18}O_2$.

1. *4-Oxy-2-methyl-2-butyl-furantetrahydrid (?), 4-Oxy-2-methyl-2-butyl-tetrahydrofuran (?)* $C_9H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC\text{---}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Man oxydiert Methyl-butyl-allyl-carbinol (Bd. I, S. 449) mit Kaliumpermanganat und destilliert das erhaltene 4-Methyl-octantriol-(1.2.4) (Bd. I, S. 523) unter Schwefelsäurezusatz (WAGNER, Lwow, Ж. 36, 542; *J. pr.* [2] 71, 420). — Farblose Flüssigkeit. $Kp_{742,9}$: 230—232°. D_0^0: 0,97324; D_0^{20}: 0,96002. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. *4-Oxy-2-methyl-2-tert.-butyl-furantetrahydrid, 4-Oxy-2-methyl-2-tert.-butyl-tetrahydrofuran* $C_9H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC\text{---}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}(CH_3)\cdot C(CH_3)_3 \end{matrix}$ oder *2¹-Oxy-2-methyl-4-tert.-butyl-furantetrahydrid, 2-Oxymethyl-4-tert.-butyl-tetrahydrofuran* $C_9H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_3C\cdot HC\text{---}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Man behandelt Methyl-tert.-butyl-allyl-carbinol (Bd. I, S. 450) mit Kaliumpermanganat und destilliert das entstandene 2.2.3-Trimethyl-hexantriol-(3.5.6) (Bd. I, S. 523) mit verd. Schwefelsäure (PETSCHNIKOW, Ж. 32, 780; *J. pr.* [2] 65, 168). — Dicke Flüssigkeit. $Kp_{752,1}$: 214—215°. D_4^{20}: 0,96998. n_α^{20}: 1,45220; n_D^{20}: 1,45447; n_β^{20}: 1,45486. — Lagert beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure kein Wasser an. Gibt beim Oxydieren mit Chromsäuregemisch β-tert.-Butyl-butyrolacton (Syst. No. 2459). Reduziert weder alkal. Kupferlösung noch ammoniakalische Silberlösung.

Acetylderivat $C_{11}H_{20}O_3 = OC_9H_{17}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 100° (PETSCHNIKOW, Ж. 32, 783; *J. pr.* [2] 65, 173). — Flüssig.

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. 2-Oxy-furan-dihydrid-(2.5), 2-Oxy-2.5-dihydro-furan $C_4H_6O_2$ = $\begin{matrix} HC\text{===}CH \\ H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}H\cdot OH \end{matrix}$.

5-Nitro-2-acetoxy-furan-dihydrid-(2.5) $C_6H_7O_5N$ = $\begin{matrix} HC\text{===}CH \\ O_2N\cdot H\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}H\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu S. 29 Anm. 1.

2. 2.6- oder 2.5-Epoxy-hexen-(2)-ol-(5 oder 6)[1]) $C_6H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC\text{---}CH_2\text{---}CH \\ H_2\dot{C}\text{----}O\text{----}\ddot{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C\text{------}CH \\ HO\cdot CH_2\cdot H\dot{C}\text{---}O\text{---}\ddot{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

B. Man erhitzt Epichlorhydrin mit der Natriumverbindung des Acetylacetons (Bd. I, S. 777) auf dem Wasserbade und fraktioniert das Reaktionsprodukt im Vakuum (HALLER, BLANC, *C. r.* 137, 1203). — Flüssigkeit von eigenartigem, angenehmem Geruch. Kp_8: 70°; Kp_{15}: 81—82°. D_4^{14}: 0,988. n_D^{14}: 1,447. Leicht löslich, außer in Petroläther. Geht im Laufe von einigen Monaten, rascher in Gegenwart einer Spur Alkali, in eine isomere Verbindung $C_6H_{10}O_2$ (s. u.) über. Wird durch Alkalien und Säuren sehr rasch verharzt. Durch sukzessive Behandlung mit Natrium und mit Methyljodid wird eine geringe Menge einer Verbindung $C_7H_{14}O_2$ (S. 110) gebildet. Bei der Einw. von Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin entsteht eine geringe Menge des Acetylderivats (S. 110).

Verbindung $C_6H_{10}O_2$. *B.* Durch spontane Umwandlung des 2.6- oder 2.5-Epoxy-hexen-(2)-ols-(5 oder 6) (s. o.) im Laufe einiger Monate, rascher in Gegenwart einer Spur Alkali (H., B., *C. r.* 137, 1205). — Flüssigkeit von sehr kräftigem Geruch. Kp_{15}: 70—75°. Unlöslich in Wasser. — Bildet mit Semicarbazid in verd. Lösung die Verbindung $C_7H_{11}ON_3$ (s. u.), in konz. Lösung eine fast unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 280°.

Verbindung $C_7H_{11}ON_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ (s. o.) und Semicarbazid in verdünnter Lösung (H., B., *C. r.* 137, 1205). — Weiße Nadeln. F: 116°. Ziemlich löslich in Wasser.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* 65 [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Verbindung $C_7H_{14}O_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man auf 2.6- oder 2.5-Epoxy-hexen-(2)-ol-(5 oder 6) in wasserfreiem Äther zuerst Natrium, dann Methyljodid einwirken läßt (H., B., *C. r.* **137**, 1205). — Öl von sehr kräftigem, an Cineol erinnerndem Geruch. Siedet zwischen 160—170°. Unlöslich in Wasser.

Acetylderivat des 2.6 - oder 2.5 - Epoxy - hexen - (2) - ols - (5 oder 6) [1] $C_8H_{12}O_3 = OC_6H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 2.6- oder 2.5-Epoxy-hexen-(2)-ol-(5 oder 6) mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (H., B., *C. r.* **137**, 1205). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 190—195°. Unlöslich in Wasser.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***[α-Oxy-α.ε-dimethyl-ε oder δ-hexenyl]-äthylenoxyd (?) Linaloolmonoxyd*** $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C\overset{}{\underset{O}{-}}CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3){:}CH_2$ (?) oder $H_2C\underset{O}{-}CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. l-Linalool (Bd. I, S. 460; vgl. Ergänzungswerk, Bd. I, S. 238) und 1 Mol.-Gew. Benzopersäure in Äther bei Zimmertemperatur (Prileshajew, *B.* **42**, 4813; Ж. **44** [1912], 623). — Flüssigkeit von Terpengeruch. Kp_{25}: 95°; D_0^0: 0,9660; D_{16}^{16}: 0,9507. n_D^{16}: 1,4554. $[\alpha]_D$: —4,98°. Fast unlöslich in Wasser. Liefert bei der Hydratation einen ungesättigten Aldehyd, dessen Semicarbazon bei 138,5° schmilzt.

2. ***α.α-Dimethyl-α'-[ε-oxy-γ-methyl-γ-pentenyl]-äthylenoxyd (?)*** oder ***α-Methyl-α-[ζ-oxy-δ-methyl-δ-hexenyl]-äthylenoxyd (?)***, $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C\underset{O}{-}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH_2 \cdot OH$ (?) oder $H_2C\underset{O}{-}C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH_2 \cdot OH$ (?), ***Geraniolmonoxyd.*** *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Geraniol (Bd. I, S. 457; vgl. Ergänzungswerk, Bd. I, S. 236, 237) und 1 Mol.-Gew. Benzopersäure in Chloroform unter Eiskühlung (Prileshajew, *B.* **42**, 4813; Ж. **44** [1912], 615; D. R. P. 230723; *Frdl.* **10**, 993). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 157—158°. D_0^0: 0,9716; D_{16}^{16}: 0,9610. n_D^{16}: 1,4681. Leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der Hydratation 2.6-Dimethyl-octen-(6)-triol-(2.3.8 oder 1.2.8) (Bd. I, S. 524; vgl. Ergänzungswerk, Bd. I, S. 278).

3. ***6.8-Oxido-p-menthanol-(2), 6.8-Epoxy-p-menthanol-(2)*** [1] $C_{10}H_{18}O_2$, Formel I.

1-Chlor-6.8-oxido-p-menthanol-(2), 1-Chlor-6.8-epoxy-p-menthanol-(2) [1], **Pinolglykolchlorhydrin aus Pinol** $C_{10}H_{17}O_2Cl$, Formel II. *B.* Durch Addition von unterchloriger Säure an Pinol (S. 45) (Ginsberg, Ж. **30**, 681). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52—54°.

I. $CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH——CH_2\\CH(OH) \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke zwischen CH und $C(CH_3)_2$)

II. $CH_3 \cdot CCl<\begin{matrix}CH——CH_2\\CH(OH) \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke zwischen CH und $C(CH_3)_2$)

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, löslich in Ligroin, schwer in Wasser. Wird durch Chromsäuremischung zu 1-Chlor-6.8-oxido-p-menthanon-(2) (Syst. No. 2460) oxydiert. Durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Behandeln mit Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht Pinoloxyd (Syst. No. 2670).

4. ***2.8-Oxido-p-menthanol-(1), 2.8-Epoxy-p-menthanol-(1)*** [1], von Sławiński, *C.* **1918** I, 920 Pinolhydrat genannt, $C_{10}H_{18}O_2$, Formel III.

6-Chlor-2.8-oxido-p-menthanol-(1), 6-Chlor-2.8-epoxy-p-menthanol-(1) [1], **Pinolglykolchlorhydrin aus Pinen** $C_{10}H_{17}O_2Cl$, Formel IV. Bekannt in 2 enantiostereomeren Formen und der zugehörigen Racemform.

III. $\begin{matrix}HO\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH—CH_2\end{matrix}>CH \cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke zwischen CH und $C(CH_3)_2$)

IV. $\begin{matrix}HO\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CHCl \cdot CH_2\\CH—CH_2\end{matrix}>CH \cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke zwischen CH und $C(CH_3)_2$)

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Schütteln von l-Pinen mit kalter verdünnter Essigsäure unter allmählichem Zusatz von Natriumhypochloritlösung (Wagner, Sławiński, *B.* **32**, 2070; Ginsberg, W., Ж. **30**, 675). — Durchsichtige, an der Luft sich trübende Krystalle (aus Essigester). F: 131—132°. Kp_{30}: 138—140°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Äther und Ligroin. $[\alpha]_D$: +88° 23′ (in Alkohol; c = 10,9). — Gegen Permanganat sehr beständig. Liefert bei längerem Erhitzen mit Zinkstaub und wäßr. Alkohol aktives Pinol (S. 45). Wird durch verdünnte wäßrige Kalilauge erst bei längerem Erhitzen unter Bildung von Pinoloxyd (Syst. No. 2670) angegriffen.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

b) Linksdrehende Form. *B.* Neben der als Hauptprodukt entstehenden inaktiven Form bei der Einw. von unterchloriger Säure auf schwach rechtsdrehendes Pinen; zur Trennung verwertet man die größere Löslichkeit der inakt. Form in Äther oder Äther + Methylalkohol (W., G., *B.* **29**, 887; W., Sl., *B.* **32**, 2070; G., W., Ж. **30**, 675). — F: 131—132°; $[\alpha]_D$: —87° 39′ (in Alkohol; c = 11,26) (W., Sl.; G., W.).

c) Inaktive Form. *B.* s. unter b. Entsteht auch durch Mischen der akt. Formen in Ligroin (W., Sl., *B.* **32**, 2071; G., W.). — Krystalle. Rhombisch (Michailowsky, *Z. Kr.* **31**, 512; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 685). F: 104—105° (W., G.).

4. 2.3-Oxido-1.1.2-trimethyl-3-[3²-metho-propylol-(3²)]-cyclopentan, 2.3-Epoxy-1.1.2-trimethyl-3-[3²-metho-propylol-(3²)]-cyclopentan[1]**, Oxydimethyl-β-campholenol** $C_{12}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Campholenoxydsäureäthylester (Syst. No. 2573) (Béhal, *Bl.* [3] **31**, 466). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 142°.

$$H_2C<\begin{matrix}CH_2 - C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH \\ C(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}\,(>O)$$

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. 2-Oxy-furan $C_4H_4O_2 = \begin{matrix}HC—CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot OH\end{matrix}$ (systematische Stammverbindung der sich anschließenden Schwefelverbindungen).

5(?)-Nitro-2-oxy-thiophen, 5(?)-Nitro-thienol $C_4H_3O_3NS = SC_4H_2(NO_2)\cdot OH$ ist desmotrop mit 5(?)-Nitro-2-oxo-thiophen-dihydrid-(2.3), Syst. No. 2460.

2-Sulfhydryl-thiophen, 2-Mercapto-thiophen, α-Thienylmercaptan $C_4H_4S_2 = \begin{matrix}HC—CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot SH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Thion-thiophen-dihydrid-(2.3), Syst. No. 2460.

2-Methylmercapto-thiophen, Methyl-α-thienyl-sulfid $C_5H_6S_2 = \begin{matrix}HC—CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot S\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von α-Thienylmercaptan mit Ätznatron und Methyljodid auf dem Wasserbade unter Rückfluß (V. Meyer, Neure, *B.* **20**, 1757). — Flüssig. Kp: 186°.

2-Acetylmercapto-thiophen, Thioessigsäure-S-α-thienylester $C_6H_6OS_2 = \begin{matrix}HC—CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot S\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von α-Thienylmercaptan in Acetylchlorid (V. M., N., *B.* **20**, 1757). — Flüssig. Kp: 230—232°.

Di-α-thienyl-disulfid $C_8H_6S_4 = \begin{matrix}HC—CH & HC—CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot S_2\cdot C\cdot S\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von α-Thienylmercaptan in konzentriertem alkoholischem Ammoniak an der Luft (V. M., N., *B.* **20**, 1757). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55—56°.

2. Oxy-Verbindungen $C_5H_6O_2$.

1. ***5-Oxy-2-methyl-furan*** $C_5H_6O_2 = \begin{matrix}HC—CH \\ HO\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 5-Oxy-2-methyl-thiophens).

5-Oxy-2-methyl-thiophen, Thiotenol $C_5H_6OS = \begin{matrix}HC—CH \\ HO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ ist desmotrop mit 5-Oxo-2-methyl-thiophen-dihydrid-(4.5), Syst. No. 2460.

5-Acetoxy-2-methyl-thiophen, Thiotenolacetat $C_7H_8O_2S = \begin{matrix}HC—CH \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Thiotenol (Syst. No. 2460) und Essigsäureanhydrid (Kues, Paal, *B.* **19**, 556). — Flüssig. Kp: 208—212°. Unlöslich in kalter Natronlauge.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

2. *2^1-Oxy-2-methyl-furan, 2-Oxymethyl-furan, α-Furylcarbinol, Furfurylalkohol, Furfuralkohol* $C_5H_6O_2$ = $\begin{matrix} HC\text{---}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix}$. *V.* Im Nelkenöl (MASSON, *C. r.* **149**, 630). — *B.* Das durch Wasserdampfdestillation aus geröstetem Kaffee gewonnene, von organischen Säuren befreite ätherische Öl besteht zu etwa 50% aus Furfuralkohol (ERDMANN, *Z. Ang.* **13**, 108; *B.* **35**, 1851). Neben Brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) beim Behandeln von Furfurol (Syst. No. 2461) mit alkoh. Kali (ULRICH, *Chem. N.* **3**, 116; *J.* **1860**, 269). Bei der Reduktion von Furfurol mit Natriumamalgam (SCHMELZ, BEILSTEIN, *A. Spl.* **3**, 275) in durch Essigsäure schwach angesäuerter Lösung (BAEYER, *B.* **10**, 356). Bei der Reduktion von Furfurol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190° (PADOA, PONTI, *R. A. L.* [5] **15** II, 610; *G.* **37** II, 108). — *Darst.* Man schüttelt 70 ccm Furfurol mit einer Lösung von 35 g Ätznatron in 70 g Wasser, wobei man das Gemisch nicht über 60—70° warm werden läßt, verdünnt dann mit Wasser, sättigt mit Kohlendioxyd und destilliert die auf ca. 140° erhitzte Lösung mit Wasserdampf (v. WISSEL, TOLLENS, *A.* **272**, 293; vgl. SCHIFF, *A.* **239**, 374; **261**, 255; **272**, 306). Man löst 100 g mit Alkohol gereinigtes Ätznatron in 200 ccm Wasser, stellt die Lösung in Eiswasser und läßt, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist, 200 ccm frisch destilliertes Furfurol unter stetem Umrühren innerhalb 20 Minuten eintropfen, wobei man die Temperatur nicht über 50° steigen läßt; die infolge der Abscheidung von brenzschleimsaurem Natrium zum Brei erstarrte Flüssigkeit wird dann noch ¼ Stunde durchgerührt, mit 150 ccm Wasser vermischt, mit Kohlendioxyd gesättigt und mit Dampf destilliert, wobei man das Gefäß in ein 145° heißes Ölbad taucht; sobald 1500 ccm überdestilliert sind, wird aus dem Destillat der größte Teil des Furfuralkohols durch Pottasche abgeschieden und der in Lösung gebliebene Rest ausgeäthert; man schüttelt den rohen Furfuralkohol mit Natriumdisulfitlösung, trocknet ihn mit fester Pottasche und destilliert ihn unter 18 mm Druck (ERDMANN, *B.* **35**, 1855). Zur Darstellung vgl. auch Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 270. — Wasserhelle, charakteristisch riechende Flüssigkeit von bitterem Geschmack (E., *B.* **35**, 1856). Kp_{10}: 68—69°; Kp_{13-14}: 77—77,5°; Kp_{18}: 80°; Kp_{758}: 170—171° (E., *B.* **35**, 1856); Kp_{24}: 84° (PA., PO.); Kp_{17}: 74—74,5°; Kp_{752}: 168,5—169,5° (ANDRÉ, *C. r.* **128**, 1037). D_{20}^{20}: 1,1351; D_0^{20}: 1,1326 (E., *B.* **35**, 1857); $D_4^{22,7}$: 1,12824 (GENNARI, *G.* **24** I, 253). $n_\alpha^{22,7}$: 1,48175; $n_D^{22,7}$: 1,48515; $n_\gamma^{22,7}$: 1,50281 (GE.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 612,5 Cal., bei konstantem Druck: 612,78 Cal. (ANDRÉ, *C. r.* **128**, 1037). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, jedoch in wäßr. Lösung nicht lange unzersetzt haltbar (E., *B.* **35**, 1857). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (SCHM., BEI.). — Wird von Säuren leicht verharzt (v. W., T.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, Permanganat schon in der Kälte unter Bildung von Brenzschleimsäure (E., *B.* **35**, 1858). Furfuralkohol liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190° 2-Methyl-furan, 2-Methyl-furantetrahydrid, Methylpropylcarbinol (Bd. I, S. 384) und Methylpropylketon (Bd. I, S. 676) (PA., PO.). Einw. von festem Ätzkali auf Furfuralkohol: LIMPRICHT, *A.* **165**, 302. Furfuralkohol ist ziemlich giftig; für Kaninchen beträgt die letale Dosis 0,5—0,6 g pro Kilogramm Körpergewicht (E., *B.* **35**, 1862; *A. Pth.* **48**, 238). Bei der Kondensation von Furfuralkohol mit Aldehyden in Gegenwart von etwas Salzsäure treten meist grüne Färbungen, bei Anwendung von Furfurol jedoch eine intensiv blauviolette auf (E., *B.* **35**, 1859). Reiner, furfurolfreier Furfuralkohol färbt sich nicht mit Anilinacetat (v. W., T.). Furfuralkohol gibt eine intensiv blaugrüne Fichtenspanreaktion (E., *B.* **35**, 1858).

Methyl-furfuryl-äther $C_6H_8O_2 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt unter Kühlung 15 g Furfuralkohol und 24 g Methyljodid mit 10 g festem Ätzkali und erwärmt zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade (v. WISSELL, TOLLENS, *A.* **272**, 297). — Flüssig. Kp: 134 bis 136°; D_{20}^{20}: 1,0318.

Äthyl-furfuryl-äther $C_7H_{10}O_2 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid und festem Ätzkali auf Furfuralkohol (v. W., T., *A.* **272**, 298). — Flüssig. Kp: 148° bis 150°. D_{20}^{20}: 0,9884.

Propyl-furfuryl-äther $C_8H_{12}O_2 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Propyljodid und festem Ätzkali auf Furfuralkohol (v. W., T., *A.* **272**, 299). — Flüssig. Kp: 164—168°. D_{20}^{20}: 0,9722.

Isoamyl-furfuryl-äther $C_{10}H_{16}O_2 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Einw. von Isoamyljodid und festem Ätzkali auf Furfuralkohol (v. W., T., *A.* **272**, 300). — Flüssig. Kp: 196—198°. Leichter als Wasser.

Furfurylacetat $C_7H_8O_3 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Furfuralkohol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. W., T., *A.* **272**, 303). — Öl. Kp: 175—177°. D_{20}^{20}: 1,1176.

Furfurylbenzoat $C_{12}H_{10}O_3 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Furfuralkohol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. W., T., *A.* **272**, 301). — Schweres Öl. Kp: 275—285° (?). D_{20}^{20}: 1,1766.

Carbamidsäure-furfurylester $C_6H_7O_3N = OC_4H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-stündige Einw. von 5 ccm Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) auf 5 g Furfuralkohol, gelöst in 60 g absol. Äther (ERDMANN, *B.* **35**, 1861). — Nadeln (aus Ligroin), Blätter (aus Ligroin + Benzol). F: 50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

Diphenylcarbamidsäure-furfurylester $C_{18}H_{15}O_3N = OC_4H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch 1-stündiges Erwärmen von 5 g Furfuralkohol, 11,5 g Diphenylcarbamidsäurechlorid (Bd. XII, S. 428) und 6,5 g Pyridin (ERDMANN, *B.* **35**, 1859). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 97,5—98°. Leicht löslich in heißen Alkoholen, etwas schwerer in Äther, schwer in Ligroin. — Eignet sich zum Nachweis des Furfuralkohols in Gemischen, z. B. im Kaffeeöl.

2¹-Oxy-2-methyl-thiophen, 2-Oxymethyl-thiophen, α-Thienylcarbinol, α-Thenylalkohol $C_5H_6OS = \begin{matrix} HC - CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot S \cdot C \cdot CH_2 \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von 3 g α-Thienylformaldehyd (α-Thiophenaldehyd, Syst. No. 2461) mit der Lösung von 2,7 g Ätzkali in 1,8 g Wasser (BIEDERMANN, *B.* **19**, 639). — Flüssig. Kp: 207° (korr.). Riecht wie Benzylalkohol. Liefert bei Einw. von Chlorwasserstoff α-Thenylchlorid (S. 37).

3. 2¹-Oxy-2-äthyl-furan, 2-[α-Oxy-äthyl]-furan, α-[α-Furyl]-äthylalkohol, Methyl-α-furyl-carbinol $C_6H_8O_2 = \begin{matrix} HC - CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$.

2²-Nitro-2¹-oxy-2-äthyl-furan, 2-[β-Nitro-α-oxy-äthyl]-furan, Nitromethyl-α-furyl-carbinol $C_6H_7O_4N = OC_4H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Furfurol und Nitromethan durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **29**, 525). — $NaC_6H_6O_4N$. Weißes krystallinisches Pulver.

4. Oxy-Verbindungen $C_7H_{10}O_2$.

1. ***2¹-Oxy-2-propyl-furan, 2-[α-Oxy-propyl]-furan, α-[α-Furyl]-propylalkohol, Äthyl-α-furyl-carbinol*** $C_7H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC - CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Zusammenbringen von Furfurol mit Diäthylzink und Zerlegen des gebildeten Additionsproduktes mit Wasser (PAWLINOW, WAGNER, *B.* **17**, 1968). — Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Kp_{749}: 180°. D_0^0: 1,066; $D_0^{15,5}$: 1,053. Ziemlich löslich in Wasser.

2. ***2¹-Oxy-2-isopropyl-furan*** $C_7H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC - CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot O \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxy-2-isopropyl-thiophens).

2¹-Oxy-2-isopropyl-thiophen, 2-[α-Oxy-isopropyl]-thiophen, Dimethyl-α-thienyl-carbinol $C_7H_{10}OS = \begin{matrix} HC - CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot S \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben 2-Isopropenyl-thiophen (S. 47) aus α-Thienyl-magnesiumjodid (Syst. No. 2665) und Aceton in Äther (THOMAS, *C. r.* **146**, **643**; *Bl.* [4] **5**, 731). — Nadeln (aus Äther). F: 33°. Kp_{25}: 103—104°. Zersetzt sich beim Stehen.

5. 2¹-Oxy-2-butyl-furan, 2-[α-Oxy-butyl]-furan, α-[α-Furyl]-butylalkohol, Propyl-α-furyl-carbinol $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix} HC - CH \\ \parallel \quad \parallel \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.*

Aus Furfurol und Propylmagnesiumbromid (Bd. IV, S. 663) in Äther (JOLKVER, *R.* **28**, 439). — Am Licht sich gelb färbende Flüssigkeit. Kp_{12}: 92—93°; Kp_{54}: 118°; Kp: 195—198°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

Acetylderivat $C_{10}H_{14}O_3 = OC_4H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Propyl-α-furyl-carbinol und 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (J., *R.* **28**, 442). — Flüssig. Kp_{22}: 96—97°.

6. **2¹-Oxy-2-[2⁴-metho-pentyl]-furan, Isoamyl-α-furyl-carbinol** $C_{10}H_{16}O_2$ = HC—CH / HC·O·C·CH(OH)·CH_2·CH_2·$CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Furfurol und Isoamylmagnesiumbromid (Bd. IV, S. 666) in Äther (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 468). — Flüssigkeit von schwachem, nicht an Furfurol erinnerndem Geruch. Kp_8: 110°; Kp_{14}: 118°. D_4^{18}: 0,9882; D^0: 0,9998. n_D^{18}: 1,47939.

Acetylderivat $C_{12}H_{18}O_3$ = OC_4H_3·CH(O·CO·CH_3)·CH_2·CH_2·$CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp_{14}: 123—124° (G., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 468).

7. **2¹-Oxy-2-[dipropylcarbin]-furan** $C_{11}H_{18}O_2$ = HC—CH / HC·O·C·$C(CH_2·CH_2·CH_3)_2$·OH (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxy-2-[dipropylcarbin]-thiophens).

2¹-Oxy-2-[dipropylcarbin]-thiophen, Dipropyl-α-thienyl-carbinol, δ-Oxy-δ-[α-thienyl]-heptan $C_{11}H_{18}OS$ = HC—CH / HC·S·C·$C(CH_2·CH_2·CH_3)_2$·OH. *B.* Aus α-Thienylmagnesiumjodid (Syst. No. 2665) und Dipropylketon (Bd. I, S. 699) (THOMAS, *C. r.* **146**, 644; *Bl.* [4] **5**, 733). — Flüssigkeit. Kp_{45-46}: 160—163°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck teilweise unter Abspaltung von Wasser.

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. *α'-Oxy-α-phenyl-äthylenoxyd, α.β-Oxido-β-phenyl-äthylalkohol* $C_8H_8O_2$ = HO·HC_\O/CH·C_6H_5.

α'-p-Kresoxy-α-phenyl-äthylenoxyd $C_{15}H_{14}O_2$ = CH_3·C_6H_4·O·HC—O—CH·C_6H_5. Eine Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. X, S. 304.

2. *3-Oxy-cumaran*[1]*), Cumaranol* $C_8H_8O_2$ = C_6H_4<CH(OH)/O>CH_2 (vgl. auch No. 3). *B.* Man behandelt salzsaures 3-Amino-cumaran in wäßr. Lösung mit überschüssigem Kaliumnitrit und etwas verd. Essigsäure, löst das entstandene Nitrit (s. u.) in verd. Natronlauge und säuert die Lösung sofort mit Salzsäure an (STOERMER, KÖNIG, *B.* **39**, 498). — Weiß, krystallinisch. F: 77°. Leicht zersetzlich. Liefert beim Erhitzen mit Wasser Cumaron.

[Cumaranyl-(3)]-nitrit $C_8H_7O_3N$ = C_6H_4<CH(O·NO)/O>CH_2. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 65°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin; unlöslich in Wasser (STOERMER, KÖNIG, *B.* **39**, 498). — Zerfällt beim Erhitzen für sich, mit 10%iger Salzsäure oder mit Wasser in Cumaron und salpetrige Säure (ST., K.).

3. ***Verbindung, von der es unbestimmt ist, ob sie sich vom 2-Oxy-cumaran***[1]***) oder 3-Oxy-cumaran***[1]***) ableitet.***

3 oder 2-Chlor-2 oder 3-oxy-cumaran[1]) (Cumaronchlorhydrin) $C_8H_7O_2Cl$ = C_6H_4<CHCl/O>CH·OH oder C_6H_4<CH(OH)/O>CHCl. *B.* Ein Gemisch von 200 g Chlorkalk, 170 g Kaliumcarbonat, 170 g Borsäure und 20 g Cumaron (S. 54) wird unter Lichtabschluß öfters umgeschüttelt (BOES, *C.* **1908** I, 1185). — Nadeln. F: 123°. — Gibt in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoh. Kalilauge neben anderen Produkten eine geringe Menge einer bei 151° schmelzenden Substanz.

4. *1-Oxy-phthalan, Hydrophthalid* $C_8H_8O_2$ = C_6H_4<CH_2/CH(OH)>O ist desmotrop mit 2-Oxymethyl-benzaldehyd, Bd. VIII, S. 97.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

2. Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. *[4-Oxy-benzyl]-äthylenoxyd, γ-[4-Oxy-phenyl]-propylenoxyd* $C_9H_{10}O_2$ = $H_2C\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ-[4-Methoxy-phenyl]-propylenoxyd, Anisyläthylenoxyd, Esdragoloxyd $C_{10}H_{12}O_2 = H_2C\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Chlormethyl-anisyl-carbinol (Bd. VI, S. 927) mit heißer wäßriger Kalilauge (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1231). Aus Jodmethyl-anisyl-carbinol (Bd. VI, S. 928) und festem Ätzkali (DAUFRESNE, *C. r.* **145**, 876; *Bl.* [4] **3**, 325; *A. ch.* [8] **13**, 422; vgl. F., T., *C. r.* **140**, 1596). — Flüssig. Kp_{12}: 138° (D.); Kp_{18}: 149—151° (F., T., *Bl.* [4] **1**, 1231); Kp_{20}: 153—156° (F., T., *C. r.* **140**, 1597). D^0: 1,105 (D.), 1,109 (F., T., *Bl.* [4] **1**, 1231). — Geht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck oder bei der Einw. von Natriumdisulfit in 4-Methoxy-hydrozimtaldehyd (Bd. VIII, S. 108) über (F., T., *C. r.* **140**, 1597; **141**, 79, 662; D.). Fixiert Jodwasserstoff unter Bildung von Jodmethyl-anisyl-carbinol (D.).

2. *α-Methyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenoxyd, α-[4-Oxy-phenyl]-propylenoxyd* $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$.

α-Methyl-α'-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd, α-[4-Methoxy-phenyl]-propylenoxyd, Anetholoxyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-α-oxy-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 926) und alkoh. Kali (HOERING, *B.* **38**, 2297, 3479; D. R. P. 174496; *C.* **1906** II, 1223). — Leicht bewegliches, angenehm riechendes Öl. Kp_{11}: 132°. D^{17}: 1,0637. — Geht bei 190—220° in Methyl-anisyl-keton (Bd. VIII, S. 106) über.

α-Methyl-α'-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd, α-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-propylenoxyd, [2-Brom-anethol]-oxyd[1]) $C_{10}H_{11}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt 2-Brom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 501) durch Kochen mit wäßrigem Aceton in das (nicht näher beschriebene) β-Brom-α-oxy-α-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-propan über und behandelt dieses mit alkoh. Kali (HOERING, *B.* **38**, 3481). — Kp_{18}: 175—185°.

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(Br)\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$

3. *6-Oxy-3-methyl-cumaran*[2]) $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$HO\cdot C_6H_3<\underset{O}{}>$ ($CH\cdot CH_3$, CH_2)

6-Methoxy-3-methyl-cumaran[2]) $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\overset{CH(CH_3)}{\underset{O}{}}>CH_2$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-methyl-cumaron (S. 122) durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **41**, 1333). — Öl. Kp_{705}: 245°. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch wenig Ferrichlorid grün gefärbt. Gibt mit Veratroylchlorid (Bd. X, S. 397) in Gegenwart von Aluminiumchlorid 6-Methoxy-3-methyl-5-veratroyl-cumaran (Syst. No. 2556).

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. *2-Oxy-2-methyl-chroman*[3]) $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4<\overset{CH_2\cdot CH_2}{\underset{O\,—\,C(CH_3)\cdot OH}{}}$ ist desmotrop mit Methyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. VIII, S. 116.

2. *2¹-Oxy-2-äthyl-cumaran*[2]), *2-[α-Oxy-äthyl]-cumaran, α-[Cumaranyl-(2)]-äthylalkohol, Methyl-[cumaranyl-(2)]-carbinol* $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{O}{}}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Neben γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-butan (Bd. VI, S. 943), durch Reduktion von 2-Acetyl-cumaron (Syst. No. 2464) mit Natrium und Alkohol (STOERMER, SCHAEFFER, *B.* **36**, 2870). — Stark pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{15}: 142°. D^{18}: 1,506. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform; fast unlöslich in Wasser.

Carbanilsäureester $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{O}{}}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-[cumaranyl-(2)]-carbinol und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) beim Erhitzen (ST., SCH., *B.* **36**, 2871). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 73°.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anethol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 566.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.

3. ***3-Oxy-1.1-dimethyl-phthalan*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4<{CH(OH) \atop C(CH_3)_2}>O$ ist desmotrop mit 2-[α-Oxy-isopropyl]-benzaldehyd $HO\cdot(CH_3)_2C\cdot C_6H_4\cdot CHO$, Bd. VIII, S. 121.

4. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***2¹-Oxy-2-[octin-(2²)-yl]-furan, α-Oxy-α-[α-furyl]-β-octin*** $C_{12}H_{16}O_2$ = HC—CH / $HC\cdot O\cdot C\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Furfurol (Syst. No. 2461) und der Natriumverbindung des Heptins-(1) (Bd. I, S. 256) in Äther bei —10° (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **134**, 356; *Bl.* [3] **27**, 370). — F: —1°. Kp_{13}: 150—151°. D⁰: 1,0176.

2. ***2-Oxy-2-propyl-chroman***[1]) $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_4<{CH_2\cdot CH_2 \atop O—C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}$ ist desmotrop mit Propyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, Bd. VIII, S. 126.

5. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***2¹-Oxy-2-[nonin-(2²)-yl]-furan, α-Oxy-α-[α-furyl]-β-nonin*** $C_{13}H_{18}O_2$ = HC—CH / $HC\cdot O\cdot C\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Furfurol und der Natriumverbindung des Octins-(1) (Bd. I, S. 258) in Äther bei —10° (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **134**, 356; *Bl.* [3] **27**, 371). — Kp_{13}: 163°. D⁰: 1,004.

2. ***2-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-chroman***[1]) $C_{13}H_{18}O_2$, Formel I.

7-Brom-2-oxy-2.5.6.8-tetramethyl-chroman[1]) $C_{13}H_{17}O_2Br$, Formel II, ist desmotrop

I. (Benzolring mit CH_3, $CH_3\cdot$, CH_3; CH_2—CH_2; O—$C(CH_3)\cdot OH$) II. (Benzolring mit CH_3, $CH_3\cdot$, $Br\cdot$, CH_3; CH_2—CH_2; O—$C(CH_3)\cdot OH$)

mit 4-Brom-6-oxy-2.3.5-trimethyl-benzylaceton $HO\cdot C_6Br(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. VIII, S. 128.

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

In diese Reihe gehören das Benzopyranol-(2) (s. nebenstehende Formel) und seine Homologen. Diese und analoge Verbindungen, z. B. auch gewisse nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] dargestellte einfache (nichtkondensierte) Pyranole, haben die Eigenschaft, mit Säuren unter Austritt von Wasser farbige Salze zu bilden; sie sind als die Pseudobasen dieser Salze anzusehen. (Vgl. DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356** [1907], 297; DE., FELSER, *B.* **41** [1908], 2999; GOMBERG, CONE, *A.* **370** [1909], 196; DE., BECKER, *B.* **47** [1914], 2289, 2291; *B.* **55** [1922], 377, 386; DILTHEY, *J. pr.* [2] **94** [1916], 54, 58; **95** [1917], 109, 110; **101** [1921], 179; DIL., TAUCHER, *B.* **53** [1920], 253; ZIEGLER, FRIES, SÄLZER, *A.* **448** [1926], 256; DIL., QUINT, *J. pr.* [2] **131** [1931], 11; *B.* **64** [1931], 2082). Statt der heterocyclischen Formulierung ist für die Pseudobasen auch die offene Formulierung als Oxy-oxo-Verbindung, s. nebenstehende Formel, zu berücksichtigen. Vgl. DILTHEY, *B.* **52** [1919], 1199; *J. pr.* [2] **101** [1921], 180, 181; *B.* **55** [1922], 1275; DIL., BÖTTLER, *B.* **52** [1919], 2043; DIL., TAUCHER, *B.* **53** [1920], 253; DECKER, BECKER, *B.* **55** [1922], 377, 386; DILTHEY, QUINT, *J. pr.* [2] **131** [1931], 11; vgl. auch BAEYER, PICCARD, *A.* **384** [1911], 213; MC GOOKIN, HEILBRON, *Soc.* **125** [1924], 2100. In besonderen Fällen sind die Pseudobasen auch als Benzopyranole-(4) aufzufassen (DILTHEY, TAUCHER, *B.* **53** [1920], 254,

(Formel: Benzolring—CH=CH / —O—CH·OH)

(Formel: Benzolring—CH=CH / OH CO·R)

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chroman“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.

261; *J. pr.* [2] **101** [1921], 180; vgl. auch CRABTREE, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **113** [1918], 875; SCHNEIDER, MEYER, *B.* **54** [1921], 1491; SCHN., ROSS, *B.* **55** [1922], 2777; SCHN., *A.* **432** [1923], 304).

Die salzartigen Derivate der Pyranole werden als Pyryliumsalze bezeichnet; analog werden die Ausdrücke Benzopyryliumsalze und Xanthyliumsalze für die Salze des Benzopyranols und des Xanthydrols $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{O}>C_6H_4$ gebraucht.

Die Ansichten über die Konstitution derartiger Salze sind noch nicht vollständig geklärt. HEWITT, *Ph. Ch.* **34** [1900], 9; *B.* **34** [1901], 3819 formulierte die Xanthyliumsalze, deren Existenz er auf Grund theoretischer Erwägungen voraussetzte, als Oxoniumsalze mit vierwertigem Sauerstoff (Formel I). Dieselbe Konstitution schrieb auch WERNER, *B.* **34** [1901], 3301, den erst von ihm tatsächlich dargestellten Salzen zu, die er Xanthoxoniumsalze nannte. Auch DECKER, v. FELLENBERG, *B.* **40** [1907], 3815, 3817; *A.* **356** [1907], 281, 282, 296; *A.* **364** [1909], 3, schlossen sich dieser Auffassung an und übertrugen sie auf die Benzopyryliumsalze (Formel II). PERKIN, TURNER, *Soc.* **93** [1908], 1088, 1090 nahmen, um die Farbigkeit der Benzopyryliumsalze zu erklären, in ihnen einen o-chinoiden C_6-Ring an (Formel III). Vgl. hierzu DECKER, FELSER, *B.* **41** [1908], 3000; DE., BECKER, *B.* **47** [1914], 2291; WILLSTÄTTER, MALLISON, *A.* **408** [1915], 18; DILTHEY, *J. pr.* [2] **94** [1916], 64. FOSSE, *C. r.* **133** [1901], 1219; *Bl.* [3] **27** [1902], 516; *A. ch.* [8] **2** [1904], 235, 301; vgl. auch *Bl.* [4] **5** [1909], 697 stellte für Xanthyliumsalze Formeln auf, die sich von den früheren durch eine Bindung zwischen dem Ringsauerstoff und dem Methankohlenstoff und benzoide Struktur beider C_6-Ringe unterscheiden (Formel IV). WERNER, *A.* **322** [1902], 308 modifizierte seine ursprüngliche Formulierung, indem er annahm, daß bei der Salzbildung aus Xanthydrol und Säure unter Wasseraustritt der Säurerest, obgleich valenzchemisch dem Methankohlenstoff zugehörig, doch in eine zweite Sphäre abgedrängt wird, und daß infolgedessen zwischen den Nebenvalenzen des Ringsauerstoffs und des Methankohlenstoffs eine Absättigung erfolgt (Formel V). BAEYER, *B.* **38** [1905], 574 faßte die Xanthyliumsalze als Carboniumsalze auf, in denen ähnlich wie bei den farbigen Triphenylmethylverbindungen (vgl. Bd. V, S. 701; VI, S. 715) der Methankohlenstoff den Säurerest durch eine ionisierbare Valenz bindet; diese „Carboniumvalenz" wird in der Formel VI durch die Wellenlinie bezeichnet. Vgl. hierzu GOMBERG, *B.* **40** [1907], 1869; KEHRMANN, *A.* **372** [1910], 307; HANTZSCH, *B.* **54** [1921], 2573. Die Ansichten von WERNER und von BAEYER lassen sich nach DECKER, *A.* **356** [1907], 285 Anm. vielleicht vereinigen durch eine Formulierung, nach welcher der ionisierbare Säurerest, der durch eine Carboniumvalenz mit dem C-Atom verknüpft ist, in eine zweite Sphäre hinausragt, in der er sich jedoch zugleich in der Anziehungssphäre des Sauerstoffs befindet; dies wird durch Formel VII angedeutet. GOMBERG, CONE, *A.* **370** [1909], 142, 145, 197; **376** [1910], 186; vgl. auch GOMBERG, WEST, *Am. Soc.* **34** [1912], 1530 erteilten den Benzopyryliumsalzen und den farbigen Xanthyliumsalzen (im Gegensatz zu den farblosen benzoiden 9-Halogen-xanthenen; vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol, S. 138), ähnlich wie den farbigen Triphenylmethylverbindungen „Chinocarboniumsalz"-Formeln (VIII und IX). Vgl. hierzu HEWITT, THOLE, *Chem. N.* **102** [1910], 277; HILDITCH, SMILES, *Soc.* **99** [1910], 148 Anm.; DECKER, BECKER, *B.* **47** [1914], 2291; **55** [1922], 393 Anm. 1; DILTHEY, *J. pr.* [2] **94** [1916], 61, 64; *Z. Ang.* **37** [1924], 313; HANTZSCH, *B.* **54** [1921], 2574; QUINT, DILTHEY, *B.* **64** [1931], 2084. — KEHRMANN, KNOP, *B.* **44** [1911], 3507 (vgl. auch KEHRMANN, BOHN, *B.* **47** [1914], 3061), ziehen der Carboniumauffassung eine Formulierung der Xanthyliumsalze als Oxoniumverbindungen mit vierwertigem Sauerstoff vor, da nur die Oxoniumformel die Analogie dieser Salze mit Azoxonium-, Acridinium- und ähnlichen Salzen hervortreten läßt. HANTZSCH, *B.* **52** [1919] 1537, 1538, 1544, 1563, 1564 faßt in Anlehnung an die WERNERsche Komplextheorie und auf Grund optischer Untersuchungen die „echten" Oxoniumhaloide (im Gegensatz zu den von ihm als „Pseudosalze" angesehenen Verbindungen) als Komplexsalze auf; das im komplexen Kation enthaltene Sauerstoffatom bleibt zwar vierwertig, bindet aber mit seiner vierten Valenz das Anion

nicht direkt, sondern in einer zweiten Sphäre (ionogen). So wäre z. B. das Trimethylpyryliumjodid folgendermaßen zu schreiben:

$$\left[CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup CH\cdot C(CH_3)\diagdown \\ \leftarrow > < \longrightarrow \\ \diagdown CH\cdot C(CH_3)\diagup\end{matrix}O\right]I \quad \text{bezw.} \quad \left[CH_3\cdot C{<}^{CH\cdot C(CH_3)}_{CH:C(CH_3)}{>}O\right]I$$

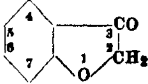
Eine etwas modifizierte Oxonium-Formel der Pyryliumsalze bringt BURAWOY, *B.* **64** [1931], 463, 466, 467; vgl. auch *B.* **65** [1932], 947, s. nebenstehende Formel; die Lichtabsorption wird hier auf das im Kation enthaltene (in der Formel durch eine punktierte Linie zwischen seinen Endatomen gekennzeichnete) System konjugierter Doppelbindungen zurückgeführt, an dessen Enden sich ein polarer Zustand ausgebildet hat. Vgl. hierzu DILTHEY, *B.* **64** [1931], 1281; DILTHEY, WIZINGER, *B.* **65** [1932], 1329; MADELUNG, *J. pr.* [2] **111** [1925], 102. DILTHEY, *B.* **53** [1920], 261; *J. pr.* [2] **101** [1921], 185; **102** [1921], 218; **104** [1922], 30; *B.* **55** [1922], 1278; *Z. Ang.* **37** [1924], 313; DI., BERRES, *J. pr.* [2] **111** [1925], 345; DI., WIZINGER, *J. pr.* [2] **118** [1928], 325, 333 Anm.; DI., NEUHAUS usw., *J. pr.* [2] **124** [1930], 93; DI., QUINT, *J. pr.* [2] **131**, 4; *B.* **64** [1931], 2083, formulieren die Benzopyryliumsalze und analoge Salze ebenfalls als Komplexsalze mit ionogen gebundenem Säurerest; das Anion ist an kein bestimmtes Atom des Kationkomplexes gebunden; das Hauptchromophor ist, ebenso wie bei den Farbsalzen der Triphenylmethanfarbstoffe (vgl. Bd. XIII, S. 734) ein in ionogenen Zustand übergegangenes, koordinativ ungesättigtes Kohlenstoffatom, das sich in 2-, in selteneren Fällen auch in 4-Stellung des sauerstoffhaltigen Ringes befindet, s. z. B. nebenstehende Formel (die koordinative Lücke wird durch einen Punkt bezeichnet); um den ungesättigten Zustand der Salze zu kennzeichnen, schlagen DILTHEY, DINKLAGE, *B.* **62** [1929], 1836; QUINT, DILTHEY, *B.* **64** [1931], 2082 Anm. (vgl. auch SCHOLL, *B.* **60** [1927], 1687 Anm. 6) vor, sie Pyreniumsalze oder Pyryleniumsalze zu nennen. Vgl. hierzu KEHRMANN, *B.* **54** [1921], 659; BURAWOY, *B.* **64** [1931], 467, 483; vgl. ferner BUCK, HEILBRON, *Soc.* **123** [1923], 1398; MADELUNG, *J. pr.* [2] **111** [1925], 102, 107; **114** [1926], 3; ZIEGLER, FRIES, SÄLZER, *A.* **448** [1926], 257; LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61** [1928], 1483; LIFSCHITZ, *B.* **64** [1931], 167; ARNDT, LORENZ, *B.* **63** [1930], 3122 Anm. 8, 3124 Anm. 12; GIBBS, JOHNSON, HUGHES, *Am. Soc.* **52** [1930], 4902. Nach ARNDT, LORENZ, *B.* **63** [1930], 3128; *B.* **64** [1931], 2075 sind Zwischenstufen zwischen Oxoniumzustand und Carbeniumzustand (vgl. DILTHEY, DINKLAGE, *B.* **62** [1929], 1836) in Betracht zu ziehen; bei den farbigen Xanthyliumsalzen wäre eine Verschiebung in Richtung auf die Carbeniumform anzunehmen, s. nebenstehende Formeln.

1. Oxy-Verbindungen $C_8H_6O_2$.

1. ***3-Oxy-cumaron***[1] bezw. ***3-Oxo-cumaran, Cumaranon***[2] $C_8H_6O_2$ = $C_6H_4{<}^{C(OH)}_{O}{>}CH$ bezw. $C_6H_4{<}^{CO}_{O}{>}CH_2$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 390 Anm. 3. — *B.* Beim Kochen von ω-Brom-2-acetoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 86) mit Kreide und Wasser (FRIEDLÄNDER, NEUDÖRFER, *B.* **30**, 1081). Entsteht neben einer Verbindung $C_{16}H_{10}O_3$ (?) (Bd. VI, S. 162) durch 10 Minuten langes Kochen von 5 g Phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 161) mit 8 g Phosphorpentoxyd und 15 g Benzol (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3177). Durch Zutropfen von 50 g Phenoxyessigsäurechlorid (Bd. VI, S. 162) zu 75 g Benzol und 40 g Aluminiumchlorid unter Kühlung, neben ω-Phenoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 91) (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3562). Man verseift 3-Oxo-cumaran-carbonsäure-(2)-methylester oder -äthylester (Syst. No. 2614) durch Erwärmen mit Alkalilauge, säuert an und destilliert mit Wasserdampf (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 1868). — Nadeln (aus Alkohol). Riecht in reinem Zustand nach Hyacinthen (ST., B.). F: 97° (FR., N.), 101° bis 102° (ST., B.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich (FR., N.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (FR., N.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (FR., N.). Löst sich in feiner Verteilung rasch in Natronlauge; in der Kälte wird durch Säuren die unveränderte Substanz wieder abgeschieden (FR., N.). Beim Erwärmen der alkal. Lösung tritt Zersetzung unter Bildung von Salicylaldehyd ein (FR., N.). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht 3.3-Dichlor-cumaran (S. 50) (ST., B.). Liefert mit Hydroxylamin 3-Hydroxylamino-cumaron bezw. Cumaranon-oxim (Syst. No. 2651); mit Semicarbazid

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaranon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema.



3-Semicarbazino-cumaron bezw. Cumaranon-semicarbazon (Syst. No. 2652) (St., B.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd zum 2-Benzal-cumaranon (Syst. No. 2468) (Fr., N.; vgl. Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 1759).

2-Nitro-3-oxy-cumaron[1]) bezw. **2-Nitro-3-oxo-cumaran, 2-Nitro-cumaranon** $C_8H_5O_4N = C_6H_4<\substack{C(OH)\\O}>C\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4<\substack{CO\\O}>CH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4<\substack{CO\\O}>C{:}NO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz (s. u.) entsteht, wenn man 3-Brom-2-nitro-cumaron mit Diisobutylamin umsetzt und das gebildete 2-Nitro-3-diisobutylamino-cumaron mit alkoh. Kali erwärmt (Stoermer, *B.* **42**, 200 Anm. 1). — Kaliumsalz $C_6H_4<\substack{CO\\O}>C{:}NO_2K$. Citronengelbe Nadeln. Gibt beim Ansäuern mit Essigsäure unter Entwicklung von nitrosen Gasen Oxindigo $C_6H_4<\substack{CO\\O}>C{:}C<\substack{CO\\O}>C_6H_4$ (Syst. No. 2769) sowie Acetyloximino-cumaranon (Syst. No. 2479) (St., *B.* **42**, 200; Stoermer, Brachmann, *B.* **44** [1911], 316; St., *B.* **45** [1912], 162). Beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Eisenchlorid und Äther wird der Äther intensiv rot gefärbt (Konowalowsche Nitronsäurereaktion) (St., *B.* **42**, 200 Anm. 1).

3-Oxy-thionaphthen bezw. **3-Oxo-thionaphthendihydrid** $C_8H_6OS = C_6H_4<\substack{C(OH)\\S}>CH$ bezw. $C_6H_4<\substack{CO\\S}>CH_2$. *B.* Aus S-Phenyl-thioglykolsäurechlorid (Bd. VI, S. 314) und Aluminiumchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 197162; *C.* **1908** I, 1811). Aus [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure (Bd. X, S. 129) durch Erhitzen für sich oder mit indifferenten Lösungsmitteln (Friedländer, *A.* **351**, 405; Kalle & Co., D. R. P. 188702; *C.* **1908** I, 72), durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (Fr., *A.* **351**, 406; vgl. K. & Co., D. R. P. 198712; *C.* **1908** II, 119) oder durch Behandeln mit Anilin und Zerlegung des so entstehenden Anilinderivates mit Säuren (K. & Co., D. R. P. 202351; *C.* **1908** II, 1395). Neben 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614), aus S-[2-Cyan-phenyl]-thioglykolsäure (Bd. X, S. 132) durch längeres Erhitzen mit verd. Alkalien (K. & Co., D. R. P. 184496; *C.* **1907** II, 434). Beim mehrtägigen Stehenlassen von S-[2-Cyan-phenyl]-thioglykolsäure mit kalter Schwefelsäure (60° Bé) (K. & Co., D. R. P. 190291; *C.* **1908** I, 424). Aus S-Methyl-thiosalicylsäure (Bd. X, S. 125), deren Salzen oder Estern durch Erhitzen mit Ätzalkalien oder Alkalialkoholaten (Höchster Farbw., D. R. P. 200200; *C.* **1908** II, 552), mit Dinatriumcyanamid, zweckmäßig bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (Hö. Fa., D. R. P. 200428; *C.* **1908** II, 656) oder mit Alkalimetall-Legierungen (z. B. Bleinatrium), zweckmäßig bei Gegenwart von Ätzkali und Ätznatron (Hö. Fa., D. R. P. 200593; *C.* **1908** II, 737). Aus 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) beim Trocknen (Fr., *A.* **351**, 407) oder beim Erhitzen mit Wasser (Fr., *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 407; K. & Co., D. R. P. 192075; *C.* **1908** I, 781). Aus 3-Amino-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2645) durch Erhitzen mit verd. Säuren (Fr., *A.* **351**, 417; K. & Co., D. R. P. 190674; *C.* **1908** I, 424) oder mit verd. Alkalien (K. & Co., D. R. P. 184496). — Nadeln (aus Wasser). F: 71° (Fr., *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 408). Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich; ist mit Wasserdampf flüchtig (Fr., *A.* **351**, 408). Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (Fr., *A.* **351**, 408). — Wird in alkal. Lösung durch Oxydationsmittel, wie Luftsauerstoff, Ferricyankalium, Ferrichlorid usw. zu Bis-[thionaphthen-(2)]-indigo (Thioindigo) $C_6H_4<\substack{CO\\S}>C{:}C<\substack{CO\\S}>C_6H_4$ (Syst. No. 2769) oxydiert (Fr., *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 410; K. & Co., D. R. P. 194237; *C.* **1908** I, 1116). In der gleichen Weise wirken aromatische Nitroverbindungen für sich oder in Lösung (Fr., *A.* **351**, 410). Auch Erwärmen mit Schwefel, eventuell in Gegenwart von Alkalien, führt zu Thioindigo (K. & Co., D. R. P. 194254; *C.* **1908** I, 1116). Als Zwischenprodukt kann bei der Oxydation des 3-Oxy-thionaphthens mit Eisenchlorid Thioindigoweiß $C_6H_4<\substack{C(OH)\\S}>C\cdot C<\substack{C(OH)\\S}>C_6H_4$ (Syst. No. 2724) isoliert werden (Fr., *M.* **29**, 372). Auch beim Erhitzen von 3-Oxy-thionaphthen mit Thiosulfaten in Gegenwart von Wasser und Glycerin erhält man Thioindigoweiß (Hö. Fa., D. R. P. 199551; *C.* **1908** II, 275). 3-Oxy-thionaphthen liefert beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub Thionaphthen (S. 59) (Bezdzik, Friedländer, Koeniger, *B.* **41**, 231). Bei der Einw. von Chlor oder Brom auf 3-Oxy-thionaphthen entstehen 2-Halogen-3-oxy-thionaphthen bezw. 2-Halogen-3-oxo-thionaphthendihydrid oder 2.2-Dihalogen-3-oxo-thionaphthendihydrid (Syst. No. 2463) (B.A.S.F., D.R.P. 212942; *C.* **1909** II, 1024). 3-Oxy-thionaphthen liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure Thionaphthenchinon-oxim-(2) (Syst. No. 2479) (Be., Fr., Koe., *B.* **41**, 238; B.A.S.F., D.R.P. 213458; *C.* **1909** II, 1393). Kondensiert sich mit 2.4-Dibrom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614)

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

zu einem Küpenfarbstoff (K. & Co., D. R. P. 197037; *C.* **1908** I, 1508). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure 3-Oxo-2-benzal-thionaphthendihydrid (Syst. No. 2468) (FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 349; AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 543). Bei der Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen mit 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) entsteht ein Küpenfarbstoff (K. & Co., D. R. P. 197037). Beim Erhitzen von 3-Oxy-thionaphthen mit Acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 744) in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure entsteht der [Acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2488) (BE., FR., *M.* **29**, 386). Denselben Farbstoff erhält man auch beim Erwärmen der Komponenten in 90%igem Alkohol bei Gegenwart von etwas Soda oder Piperidin (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 205377; *C.* **1909** I, 605) sowie beim Erwärmen der Lösung des Acenaphthenchinons in Natriumdisulfitlösung mit 3-Oxy-thionaphthen bei Gegenwart von Soda (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 211696; *C.* **1909** II, 398). 3-Oxy-thionaphthen gibt mit 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) bei Gegenwart von Alkali Thionaphthenchinon-[4-dimethylamino-anil]-(2) $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 2479) (B.A.S.F., D.R.P. 214781; *C.* **1909** II, 1603). Bei der Kupplung von 3-Oxy-thionaphthen mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung entsteht 3-Oxy-2-benzolazo-thionaphthen (Syst. No. 2656) (FR., *M.* **30**, 353). Analoge Azofarbstoffe entstehen bei der Kupplung mit anderen Diazoverbindungen (FR., *M.* **30**, 353; Hö. Fa., D. R. P. 193724; *C.* **1908** I, 1011). Beim Erhitzen von 3-Oxy-thionaphthen mit Thionaphthenchinon $C_6H_4<^{CO}_{S}>CO$ (Syst. No. 2479) und etwas Salzsäure entsteht der [Thionaphthen-(2)]-[thionaphthen-(3)]-indigo nebenstehender Formel (Syst. No. 2769) (FR., *M.* **29**, 373; B. A.S.F., D. R. P. 204602; *C.* **1909** I, 235). 3-Oxy-thionaphthen liefert beim Erhitzen mit Isatin (Syst. No. 3206) in Gegenwart von Sodalösung (K. & Co., D. R. P. 182260; *C.* **1907** II, 867; vgl. D. R. P. 201970; *C.* **1908** II, 1306) oder in Gegenwart von Eisessig und wenig Salzsäure (BE., FR., *M.* **29**, 376) den [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo nebenstehender Formel (Syst. No. 4298). Analoge Farbstoffe entstehen bei der Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen mit Alkyloxy-isatinen, z. B. 7-Methoxy-isatin (Syst. No. 3240) (K. & Co., D. R. P. 215785; *C.* **1909** II, 2055) und mit Isatin-N-essigsäure (Syst. No. 3206) (K. & Co., D. R. P. 182261; *C.* **1907** II, 867). Bei der Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen mit Isatinchlorid $C_6H_4<^{CO}_{N}>CCl$ (Syst. No. 3184) (BE., FR., *M.* **29**, 377; K. & Co., D. R. P. 193150; *C.* **1908** I, 576) oder mit Isatin-α-anil $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3206) (BE., FR., *M.* **29**, 378; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 190292; *C.* **1907** II, 2094) entsteht der [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo nebenstehender Formel (Syst. No. 4298). Derselbe Farbstoff bildet sich beim Kochen von 3-Oxy-thionaphthen mit α-Thioisatin (Syst. No. 3206) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 190293; *C.* **1907** II, 2095 und Privatmitteilung). Bei der Kondensation von 3-Oxy-thionaphthen mit Halogenderivaten des β-Naphthisatins (Syst. No. 3224) erhält man violette, graue bis violettschwarze Küpenfarbstoffe (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 213505; *C.* **1909** II, 1027). 3-Oxy-thionaphthen kondensiert sich mit Dioxindol (Syst. No. 3239) zu einer Leukoverbindung, die durch Oxydation in einen roten Küpenfarbstoff übergeführt werden kann (K. & Co., D. R. P. 213714; *C.* **1909** II, 1096). 3-Oxy-thionaphthen findet Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Thioindigogruppe, z. B. von Thioindigorot B (Syst. No. 2769; *Schultz, Tab.* No. 912), Cibascharlach G (Syst. No. 2488; *Schultz, Tab.* No. 907) und Thioindigoscharlach R (Syst. No. 4298; *Schultz, Tab.* No. 905). Verwendung zur Erzeugung von Thioindigorot B auf der Faser: K. & Co., D. R. P. 184956; *C.* **1907** II, 564.

3-Methoxy-thionaphthen $C_9H_8OS = C_6H_4<^{C(O\cdot CH_3)}_{S}>CH$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 409). — Öl. Kp: 260—261°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Verbindung mit Pikrinsäure. Braunrote Nadeln. F: 112°.

2-Chlor-3-oxy-thionaphthen bezw. 2-Chlor-3-oxo-thionaphthendihydrid $C_8H_5OClS = C_6H_4<^{C(OH)}_{S}>CCl$ bezw. $C_6H_4<^{CO}_{S}>CHCl$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und Chlor in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212942; *C.* **1909** II, 1024). — Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Chlor-3-oxy-thionaphthen bezw. **5-Chlor-3-oxo-thionaphthendihydrid** C_8H_5OClS, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5-Chlor-3-amino-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2645) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (KALLE & Co., D. R. P. 202696; *C.* **1908** II, 1477). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. Mit Wasserdampf flüchtig. In Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther leicht löslich.

2-Brom-3-oxy-thionaphthen bezw. **2-Brom-3-oxo-thionaphthendihydrid** $C_8H_5OBrS = C_6H_4<^{C(OH)}_{S}>CBr$ bezw. $C_6H_4<^{CO}_{S}>CHBr$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und Brom in Eisessig (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* **41**, 233; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212942; *C.* **1909** II, 1024). — Prismen (aus Ligroin). F: 89° (B.A.S.F.), ca. 88° (B., F., K.). In heißem Wasser schwer löslich (B.A.S.F.). — Gibt in warmem Alkohol mit Natriumacetat, Pyridin oder anderen bromwasserstoffbindenden Substanzen Bis-[thionaphthen-(2)]-indigo (Thioindigo) $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C<^{CO}_{S}>C_6H_4$ (Syst. No. 2769) (FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 371).

5-Brom-3-oxy-thionaphthen bezw. **5-Brom-3-oxo-thionaphthendihydrid** C_8H_5OBrS, Formel III bezw. IV. *B.* Aus S-[4-Brom-phenyl]-thioglykolsäure (Bd. VI, S. 331) und Chlorsulfonsäure (PUMMERER, *B.* **42**, 2279). — Prismen (aus Benzol). F: 116°. Geht durch Oxydation in Bis-[5-brom-thionaphthen-(2)]-indigo (Syst. No. 2769) über.

2. ***4-Oxy-cumaron*** [1]) $C_8H_6O_2$, Formel V (systematische Stammverbindung des 4-Oxy-thionaphthens).

4-Oxy-thionaphthen C_8H_6OS, Formel VI. *B.* Bei 6-stündigem Erhitzen eines innigen Gemisches von 6,8 g α-Thiophenaldehyd (Syst. No. 2461) mit 10 g bei 140° getrocknetem bernsteinsaurem Natrium und 6 g Essigsäureanhydrid auf 135° (BIEDERMANN, *B.* **19**, 1618). — Sublimiert in langen Nadeln. F: 72°. Riecht phenolartig. Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Natronlauge. Gibt die Indopheninreaktion (vgl. S. 32). Aus der wäßr. Lösung scheidet Eisenchlorid allmählich violette Flocken ab. Liefert mit Chlorkalk erst eine grüne, dann violette Färbung. Beim Erwärmen der alkal. Lösung mit Chloroform erfolgt eine intensiv blaugrüne Färbung. Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azoverbindungen.

3. ***5-Oxy-cumaron*** [1]) $C_8H_6O_2$, s. nebenstehende Formel.

5-Methoxy-cumaron [1]) $C_9H_8O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{CH}_{O}>CH$. *B.* Entsteht nur in geringer Ausbeute aus 4-Methoxy-phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 846) beim Kochen mit Eisessig und Zinkchlorid (STOERMER, *A.* **312**, 335). — Siedet bei 230—240°.

4. ***6-Oxy-cumaron*** [1]) $C_8H_6O_2$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-cumaron [1]) $C_9H_8O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{CH}_{O}>CH$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 6-Methoxy-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) im Kohlensäurestrom (WILL, BECK, *B.* **19**, 1784). Aus 3-Methoxy-phenoxyacetaldehyd-diäthylacetal (Bd. VI, S. 816) beim Kochen mit Eisessig und Zinkchlorid (STOERMER, *A.* **312**, 335). Aus 5-Methoxy-2-formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 243) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DUMONT, v. KOSTANECKI, *B.* **42**, 913). — Öl. Kp: 232—233° (ST.); Kp_{706}: 226° (D., v. K.). Mit Wasserdampf flüchtig (D., v. K.). D^{16}: 1,1567 (ST.). n_D^{16}: 1,5664 (ST.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.). Verharzt mit konz. Schwefelsäure unter vorübergehender Gelbfärbung; die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett, beim Stehen blau (D., v. K.). — **Verbindung mit Pikrinsäure** $C_9H_8O_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 64—65° (ST.).

6-Äthoxy-cumaron [1]) $C_{10}H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{CH}_{O}>CH$. *B.* Aus 5-Äthoxy-2-formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 243) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DUMONT, v. KOSTANECKI, *B.* **42**, 915). — Blättchen. F: 10°. Kp_{700}: 238°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

2.3.x-Trichlor-6-methoxy-thionaphthen $C_9H_5OCl_3S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Cl<^{CCl}_{S}>CCl$. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen von 1,5 g Methyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 903) mit 12 g Thionylchlorid auf 200° (BARGER, EWINS, *Soc.* **93**, 2089). — Nadeln (aus Benzin). F: 153°.

2.3.x.x - Tetrachlor - 6 - methoxy - thionaphthen $C_9H_4OCl_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6HCl_2<^{CCl}_{S}>CCl$. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von 1,5 g Methyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 903) mit 12 g Thionylchlorid auf 180° (B., E., *Soc.* **93**, 2089). — Seidenartige Nadeln (aus Benzin). F: 109—111°.

2. Oxy-Verbindungen $C_9H_8O_2$.

1. ***4-Oxy-[1.4-chromen]*** [1]**,** ***Benzopyranol-(4)*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<^{CH(OH)\cdot CH}_{O\text{———}CH}$. Bezifferung der vom Namen „Benzopyranol-(4)“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema.

2. ***2-Oxy-[1.2-chromen]*** [2]**,** ***Benzopyranol-(2)*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<^{CH:CH}_{O—CH\cdot OH}$, vielleicht auch ***Salicylalacetaldehyd*** $C_6H_4<^{CH:CH\cdot CHO}_{OH}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Bezifferung der vom Namen „Benzopyranol-(2)“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. Ist als Pseudobase der unten beschriebenen Salze anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116).

Benzopyryliumsalze (Phenopyryliumsalze), Benzopyroxoniumsalze $[C_9H_7O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Durch Erhitzen von Glyko-o-cumaraldehyd (Syst. No. 4776) mit konzentrierter Salzsäure (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 298). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd mit Salzsäure oder besser mit 70%iger Schwefelsäure (D., v. F., *A.* **364**, 21). — $[C_9H_7O]Cl + FeCl_3$. Gelbes krystallinisches Pulver. F: 199° (korr.). Sehr wenig löslich in Salzsäure, leichter in Eisessig (D., v. F., *A.* **356**, 298). — $[C_9H_7O]Cl + AuCl_3$. Bräunlichgelbe Nadeln. F: 198° bis 200° (korr.) (D., v. F., *A.* **356**, 299).

3. ***3-Oxy-2-methyl-cumaron*** [3] bezw. ***3-Oxo-2-methyl-cumaran, 2-Methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<^{C(OH)}_{O}>C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<^{CO}_{O}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenoxy-propionsäurechlorid (Bd. VI, S. 163) und Aluminiumchlorid in Benzol (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3565). — Hellgelbes Öl. Riecht nach Akazienblüten. Kp_{40}: 163—165°. Reduziert FEHLINGsche Flüssigkeit und ammoniakalische Silberlösung.

4. ***6-Oxy-3-methyl-cumaron*** [3] $C_9H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei raschem Destillieren von 6-Oxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) (HANTZSCH, *B.* **19**, 2929). Durch Kochen von 3-Chlor-4-methyl-umbelliferon (Syst. No. 2511) mit Soda, Ammoniak oder etwas weniger als 3 Mol.-Gew. Natronlauge, neben 6-Oxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 361). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 103° (v. P., HANKE), 96—97° (HANTZSCH). Schwer flüchtig mit Wasserdampf; sublimiert langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur (HANTZSCH). Äußerst löslich in Alkohol und Äther, ziemlich reichlich in heißem Wasser; sehr leicht in Alkalien (HANTZSCH). Die alkal. Lösungen fluorescieren himmelblau (v. P., HANKE). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braunrot (v. P., HANKE).

6-Methoxy-3-methyl-cumaron [3] $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)}_{O}>CH$. *B.* Durch ca. ½-stündiges Kochen von 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 269) mit 10 Tln. Acetanhydrid und 3 Tln. entwässertem Natriumacetat (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 905). Durch Erhitzen der 6-Methoxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (v. K., LAMPE, *B.* **41**, 1332). — Blättchen (durch Wasserdampfdestillation). Besitzt einen an Absinth erinnernden Geruch. F: 58°; Kp_{705}: 246°; ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig

[1] Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2] Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[3] Bezifferung der vom Namen „Cumaron“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

(v. K., L.). Die Lösung in gewöhnlicher konz. Schwefelsäure ist violett, wird beim Stehen blau und schließlich grün; die mit reiner Schwefelsäure entstehende farblose Lösung wird erst allmählich violett; beim Zusatz einer Spur $FeCl_3$ oder $NaNO_3$ zu der farblosen Lösung tritt sofort violette Färbung auf, die beim Stehen über Blau in Grün übergeht (v. K., L.). — 6-Methoxy-3-methyl-cumaron liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 6-Methoxy-3-methyl-cumaran (S. 115) (v. K., L.).

6-Äthoxy-3-methyl-cumaron[1] $C_{11}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3<{}^{C(CH_3)}_{O}>CH$. *B.* Aus 5-Äthoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 269) beim $^1/_2$-stündigen Kochen mit 10 Tln. Acetanhydrid und 3 Tln. wasserfreiem Natriumacetat (v. K., T., *B.* **42**, 906). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Besitzt einen starken, an Absinth erinnernden Geruch. F: 51—52°. Kp_{719}: 255°. Flüchtig mit Wasserdampf. Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie 6-Methoxy-3-methyl-cumaron (S. 122).

5. ***3-Oxy-5-methyl-cumaron***[1] bezw. ***3-Oxo-5-methyl-cumaran, 5-Methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Einw. von P_2O_5 auf in Benzol gelöste p-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 398) (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3181). Aus ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) beim Kochen der alkoh. Lösung mit krystallisiertem Natriumacetat (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4278) oder beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit konz. Sodalösung (AUWERS, K. MÜLLER, *B.* **41**, 4236). — Blättchen (aus Benzin), Nadeln (aus Petroläther). Der Geruch erinnert an Hyacinthen (AU., K. M., *B.* **41**, 4237). F: 54° (FR., FI., *B.* **41**, 4278), 51—52° (AU., K. M., *B.* **41**, 4237). Im Vakuum destillierbar (AU., K. M.). Flüchtig mit Wasserdampf (ST., B.; AU., K. M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther (FR., FI., *B.* **41**, 4278). Ziemlich löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz (AU., K. M., *B.* **41**, 4237). Wird von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst (AU., K. M., *B.* **41**, 4237; FR., FI., *B.* **41**, 4278). Leicht löslich in wäßr. Alkalien, besonders bei Zusatz von Alkohol (FR., FI., *B.* **41**, 4278). Die Lösungen in Laugen sind erst gelb, werden schnell rot und scheiden rotbraune blättrige Massen ab (AU., K. M., *B.* **41**, 4237). — 3-Oxy-5-methyl-cumaron ist in reinem Zustand längere Zeit haltbar (FR., FI., *B.* **41**, 4278). Wird beim Liegen an der Luft gelb und zerfließt schließlich (AU., K. M., *B.* **41**, 4237). Reduziert FEHLINGsche Lösung sofort (AU., K. M., *B.* **41**, 4237). Gibt bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in alkal. Lösung oder beim Kochen mit Natriumäthylatlösung die Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (S. 124) (FR., FI., *B.* **41**, 4290). Beim Leiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 3-Oxy-5-methyl-cumaron entsteht 2.2-Dichlor-5-methyl-cumaranon $CH_3 \cdot C_6H_3<{}^{CO}_{O}>CCl_2$ (Syst. No. 2463) (FR., FI., *B.* **41**, 4281). Durch Bromieren läßt sich je nach den Bedingungen 2-Brom-3-oxy-5-methyl-cumaron (S. 124) oder 2.2-Dibrom-5-methyl-cumaranon (Syst. No. 2463) erhalten (FR., FI., *B.* **41**, 4280). Beim Stehen der Lösung in Eisessig mit Natriumnitrit entsteht 2-Oximino-5-methyl-cumaranon $CH_3 \cdot C_6H_3<{}^{CO}_{O}>C:N \cdot OH$ (Syst. No. 2479) (FR., FI., *B.* **41**, 4281). 3-Oxy-5-methyl-cumaron läßt sich mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung durch konz. Salzsäure zu 5-Methyl-2-benzal-cumaranon (Syst. No. 2468) kondensieren (AU., K. M., *B.* **41**, 4238). Analog verläuft die Kondensation mit 2- und 4-Nitro-benzaldehyd (FR., FI., *B.* **41**, 4279, 4280). 3-Oxy-5-methyl-cumaron gibt mit 6-Oxy-3-methyl-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 957) in warmem Eisessig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure [5-Methyl-cumaron-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo (Formel III) (Syst. No. 2769); dieselbe Verbindung entsteht bei der Umsetzung mit 2.2-Dibrom-5-methyl-cumaranon (Syst. No. 2463) in Eisessig (FR., FI., *B.* **41**, 4290). Mit 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 958) in Eisessigschwefelsäure bildet sich [5-Methyl-cumaron-(2)]-[6-methyl-cumaron-(3)]-indigo (Formel IV) (Syst. No. 2769) (FR., FI., *B.* **41**, 4287, 4292). Gibt mit 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid (Syst. No. 2463) beim Kochen in Eisessiglösung den [Thionaphthen-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo (Formel V) (Syst. No.

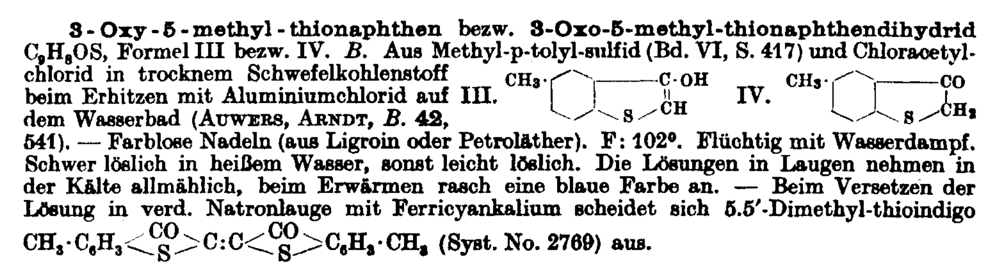
[Formeln I–VI: Strukturformeln]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

2769) (FR., FI., *B.* **41**, 4293). Analog erhält man mit Isatin (Syst. No. 3206) in warmem Eisessig und konz. Schwefelsäure [5-Methyl-cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Formel VI auf S. 123) (Syst. No. 4298) (FR., FI., *B.* **41**, 4294).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ [1]). *B.* Aus 3-Oxy-5-methyl-cumaron (S. 123) bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in alkal. Lösung oder beim Kochen mit Natriumäthylatlösung (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4290). Beim Kochen von ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) mit einer $5^0/_0$igen Natriumäthylatlösung (FR., FI., *B.* **41**, 4289). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). Sintert bei 205°, schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas leichter, aber unter Zersetzung in den hochsiedenden. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, in kaltem starkem Alkali mit gelber Farbe. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien. Wird durch Erhitzen in Eisessig oder Xylol in [5-Methyl-cumaron-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo (Formel III auf S. 123) und eine Verbindung $(C_{18}H_{14}O_3)_x$ (gelbe, schwer lösliche Krystalle) gespalten.

2-Brom-3-oxy-5-methyl-cumaron [2]) bezw. **2-Brom-3-oxo-5-methyl-cumaran, 2-Brom-5-methyl-cumaranon** $C_9H_7O_2Br$, Formel I bezw. II. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Tl. 3-Oxy-5-methyl-cumaron in 4 Tln. Eisessig mit 1 Tl. verd. Salzsäure, dann unter Kühlung mit 1,1 Tln. Brom in 1 Tl. Eisessig (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4280). — Krystalle (aus Benzin). F: 86°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Benzin; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (FR., FI., *B.* **41**, 4280). — Wird beim Kochen mit Eisessig und mit Alkohol, ferner beim Behandeln mit wäßr. Alkali zersetzt (FR., FI., *B.* **41**, 4280). Liefert beim Kochen in Eisessig [5-Methyl-cumaron-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo (Formel III auf S. 123) (FR., FI., *B.* **41**, 4292). Geht beim Kochen in Eisessig mit Silberacetat in 3-Oxy-2-acetoxy-5-methyl-cumaron (S. 157) über (FR., FI., *B.* **41**, 4275).



3-Oxy-5-methyl-thionaphthen bezw. **3-Oxo-5-methyl-thionaphthendihydrid** C_9H_8OS, Formel III bezw. IV. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-sulfid (Bd. VI, S. 417) und Chloracetylchlorid in trocknem Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 541). — Farblose Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 102°. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich. Die Lösungen in Laugen nehmen in der Kälte allmählich, beim Erwärmen rasch eine blaue Farbe an. — Beim Versetzen der Lösung in verd. Natronlauge mit Ferricyankalium scheidet sich 5.5'-Dimethyl-thioindigo $CH_3\cdot C_6H_3<^{CO}_{S}>C:C<^{CO}_{S}>C_6H_3\cdot CH_3$ (Syst. No. 2769) aus.

6. ***5¹-Oxy-5-methyl-cumaron*** [2]), ***5-Oxymethyl-cumaron, [Cumaronyl-(5)]-carbinol*** $C_9H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Mercurosalzes der 5-Oxymethyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) unter 10—15 mm Druck (STOERMER, OETKER, *B.* **37**, 200). — Krystallmasse. F: 26—27°. Kp_{12}: ca. 147—150°.

Carbanilsäurederivat $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3<^{CH}_{O}>CH$. *B.* Aus 5-Oxymethyl-cumaron (s. o.) und Phenylisocyanat im Druckrohr bei Wasserbadtemperatur (ST., OE., *B.* **37**, 201). — Silberglänzende Blättchen (aus Ligroin). F: 90°.

7. ***3-Oxy-6-methyl-cumaron*** [2]) bezw. ***3-Oxo-6-methyl-cumaran, 6-Methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Wurde in geringer Menge durch Einw. von P_2O_5 auf in Benzol gelöste m-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 379) erhalten (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3180). Aus ω-Chlor-2-oxy-4-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 113) in alkoh. Lösung durch Kochen mit krystallisiertem Natriumacetat (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4278). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 85; löslich in Alkohol und Eisessig (FR., FI., *B.* **41**, 2479). Flüchtig mit Wasserdampf (ST., B.). Reagiert mit 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 958) in warmem Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Bildung von [6-Methyl-cumaron-(2)]-[6-methyl-cumaron-(3)]-indigo (Formel I auf S. 125) (FR., FI., *B.* **41**, 4292). Mit 6-Oxy-3-methyl-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] ist diese Verbindung von FRIES, PFAFFENDORF, *B.* **43**, 212 als Leukoverbindung des [5-Methyl-cumaron-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigos (vgl. Formel III auf S. 123) erkannt worden.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

benzoylameisensäure in Eisessig und konz. Schwefelsäure entsteht analog [6-Methyl-cumaron-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo (Formel II) (FR., FI., *B.* **41**, 4292).

I. CH_3 ... CO, C=C, O, OC, O, CH_3 II. CH_3 ... CO, C=C, O, OC, O, CH_3

2-Brom-3-oxy-6-methyl-cumaron [1]) bezw. **2-Brom-3-oxo-6-methyl-cumaran, 2-Brom-6-methyl-cumaranon** $C_9H_7O_2Br$, Formel III bezw. IV. *B.* Analog dem 2-Brom-3-oxy-5-methyl-cumaron, S. 124 (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4283). — Hellgelbe Kryställchen. F: 90°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

III. CH_3 ... C·OH, CBr, O   IV. CH_3 ... CO, CHBr, O

3-Oxy-6-methyl-thionaphthen bezw. **3-Oxo-6-methyl-thionaphthendihydrid** C_9H_8OS, Formel V bezw. VI. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Methylmercapto-4-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 237) durch Erhitzen mit Ätzkali, Ätznatron und Bleinatrium auf 200—210° (Höchster Farbw., D. R. P. 204763; *C.* **1909** I, 233). Aus 3-Oxy-6-methyl-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) beim Erhitzen (H. F.). — Krystalle. F: 84°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Beim Erhitzen mit Alkalithiosulfat und Glycerin bei Luftabschluß auf 120—130° entsteht die Leukoverbindung des 6.6'-Dimethyl-thioindigos.

V. CH_3 ... C·OH, CH, S   VI. CH_3 ... CO, CH_2, S

8. ***3-Oxy-7-methyl-cumaron*** [1]) bezw. ***3-Oxo-7-methyl-cumaran, 7-Methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_2$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf in Benzol gelöste o-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 356) (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3179). — Gelblich-weiße Krystalle. F: 102°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

VII. C·OH, CH, O, CH_3 VIII. CO, CH_2, O, CH_3

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-2-methyl-[1.2-chromen]*** [2]), ***2-Methyl-benzopyranol-(2)*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O—C(CH_3)\cdot OH}$, vielleicht auch ***Salicylalaceton*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH\cdot CO\cdot CH_3}{OH}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der unten beschriebenen Salze anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116).

2-Methyl-benzopyryliumsalze (2-Methyl-phenopyryliumsalze), 2-Methyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{10}H_9O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Beim Kochen von Salicylalaceton („o-Cumarsäure-methylketon", Bd. VIII, S. 130) mit konzentrierter Salzsäure (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 299). Aus Cumarin (Syst. No. 2464) durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (D., v. F., *B.* **40**, 3816; *A.* **356**, 300). Neben anderen Produkten aus Salicylaldehyd und Aceton durch Salzsäure oder 70%iger Schwefelsäure (D., v. F., *A.* **364**, 22). — $[C_{10}H_9O]Br + CdBr_2$. Gelbes Krystallpulver (D., v. F., *A.* **356**, 300). — $[C_{10}H_9O]Cl + FeCl_3$. Hellgelbe Nädelchen. F: 118—119° (korr.) (D., v. F., *A.* **356**, 299, 300).

2. ***2¹-Oxy-2-äthyl-cumaron*** [1]), ***2-[α-Oxy-äthyl]-cumaron, α-[Cumaronyl-(2)]-äthylalkohol, Methyl-[cumaronyl-(2)]-carbinol*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{O}>C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 2¹-Amino-2-äthyl-cumaron (Syst. No. 2640) mit Kaliumnitrit auf dem Wasserbad (STOERMER, SCHÄFFER, *B.* **36**, 2869). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 37°. Kp_{15}: 145°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Carbanilsäurederivat $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{O}>C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Methyl-[cumaronyl-(2)]-carbinol und Phenyl-isocyanat im Druckrohr im Wasserbad (ST., SCH., *B.* **36**, 2869). — Krystalle (aus 1 Tl. Benzol + 2 Tln. Ligroin). F: 126°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[2]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

3. ***6-Oxy-3-äthyl-cumaron*** [1]) $C_{10}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

6-Äthoxy-3-äthyl-cumaron [1]) $C_{12}H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<\overset{C(C_2H_5)}{\underset{O}{}}\geq CH$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Äthoxy-2-propionyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 280) mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 907). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Besitzt ähnlichen Geruch wie das 6-Methoxy-3-methyl-cumaron (S. 122). F: 66—67°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Spuren $FeCl_3$ violett, bei längerem Stehen blau.

4. ***6-Oxy-3.4-dimethyl-cumaron*** [1]) $C_{10}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-3.4-dimethyl-cumaron [1]) $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)<\overset{C(CH_3)}{\underset{O}{}}\geq CH$. *B.* Beim Erhitzen der 6-Methoxy-3.4-dimethyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 904). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Besitzt schwachen, an Absinth erinnernden Geruch. F: 61—62°. Ist destillierbar. Auch mit Wasserdampf flüchtig. Die schwachgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv rotviolett.

5. ***4-Oxy-3.6-dimethyl-cumaron*** [1]) $C_{10}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Kochen von 3-Chlor-5-oxy-4.7-dimethyl-cumarin (Syst. No. 2511) mit Natronlauge, Soda oder Ammoniak (v. PECHMANN, HANKE, *B.* **34**, 361). — Nadeln (aus Wasser). Riecht methylketolähnlich. F: 94°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien. Mit Wasserdampf flüchtig. Die alkalische Lösung zeigt keine Fluorescenz. Die rotgelbe Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erhitzen violett.

6. ***3-Oxy-5.7-dimethyl-cumaron*** [1]) bezw. ***3-Oxo-5.7-dimethyl-cumaran, 5.7-Dimethyl-cumaranon*** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus ω-Chlor-2-oxy-3.5-dimethyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 122) durch Kochen mit Alkohol und krystallisiertem Natriumacetat (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4279). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 75°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***2-Oxy-2-äthyl-[1.2-chromen]*** [2]), ***2-Äthyl-benzopyranol-(2)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ O—C(C_2H_5)\cdot OH\end{matrix}$, vielleicht auch ***Äthyl-[2-oxy-styryl]-keton*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5\\ OH\end{matrix}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase des unten beschriebenen Salzes anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116).

2-Äthyl-benzopyryliumchlorid (2-Äthyl-phenopyryliumchlorid), 2-Äthyl-benzopyroxoniumchlorid $[C_{11}H_{11}O]Cl$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Beim Erwärmen von Äthyl-[2-oxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 134) mit rauchender Salzsäure (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 25). — $[C_{11}H_{11}O]Cl + FeCl_3$. Hellgelbe Schuppen. Sintert bei 65° und schmilzt bei 68—70° (korr.). Empfindlich gegen Wasser.

2. ***2-Oxy-2.3-dimethyl-[1.2-chromen]*** [2]), ***2.3-Dimethyl-benzopyranol-(2)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot CH_3\\ O—C(CH_3)\cdot OH\end{matrix}$, vielleicht auch ***2-Oxy-β-methyl-β-acetyl-styrol*** $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3\\ OH\end{matrix}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der unten beschriebenen Salze anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116). — *B.* 2.3-Dimethyl-benzopyranol-(2) wird durch Eingießen einer acetonischen Lösung des Eisensalzes $[C_{11}H_{11}O]Cl + FeCl_3$ (S. 127) in viel Wasser erhalten (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 27). — Weißer Niederschlag, der bald violettgrau wird.

2.3-Dimethyl-benzopyryliumsalze (2.3-Dimethyl-phenopyryliumsalze), 2.3-Dimethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{11}H_{11}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. —

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[2]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

B. Das Chlorid entsteht wenn man äquimolekulare Mengen Salicylaldehyd und Methyläthylketon unter Eiskühlung mit HCl sättigt (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 26). — $[C_{11}H_{11}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Durch Fällen der Lösung des Chlorids mit Ferrichlorid (D., v. F.). Hellgelbe Schuppen oder Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei 112° und schmilzt bei 117—118° (korr.).

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***2-Oxy-3-isopropyl-[1.2-chromen]*** [1], ***3-Isopropyl-benzopyranol-(2)*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{CH:C\cdot CH(CH_3)_2 \atop O—CH\cdot OH}$, vielleicht auch *α-Isopropyl-o-cumaraldehyd* $C_6H_4\langle{CH:C(CHO)\cdot CH(CH_3)_2 \atop OH}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der unten beschriebenen Salze anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116).

3-Isopropyl-benzopyryliumsalze (3-Isopropyl-phenopyryliumsalze), 3-Isopropyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{12}H_{13}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Das Chlorid entsteht bei der Kondensation von äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd und Isovaleraldehyd mit Salzsäure unter Eiskühlung (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 28). — $[C_{12}H_{13}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Durch Fällen der Lösung des Chlorids mit Ferrichlorid (D., v. F.). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 75,5—76,5° (korr.). Ziemlich beständig an der Luft.

2. ***2-Oxy-3-methyl-2-äthyl-[1.2-chromen]*** [1], ***3-Methyl-2-äthyl-benzopyranol-(2)*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{CH:C\cdot CH_3 \atop O—C(C_2H_5)\cdot OH}$, vielleicht auch *α-Salicylal-diäthylketon* $C_6H_4\langle{CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5 \atop OH}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der unten beschriebenen Salze anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116). — *B.* 3-Methyl-2-äthyl-benzopyranol-(2) erhält man durch Fällen der Lösung des Salzes $[C_{12}H_{13}O]Cl + FeCl_3$ (s. u.) mit Wasser (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 29). — Farblose Nädelchen. F: ca. 70—72° (korr.).

3-Methyl-2-äthyl-benzopyryliumsalze (3-Methyl-2-äthyl-phenopyryliumsalze), 3-Methyl-2-äthyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{12}H_{13}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Das Chlorid entsteht aus Salicylaldehyd und Diäthylketon mit HCl unter Eiskühlung (D., v. F., *A.* **364**, 28). — $[C_{12}H_{13}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Durch Fällen der Chloridlösung mit Ferrichlorid (D., v. F.). Hellgelbe Nädelchen oder goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 86,5—87,5° (korr.).

6. 2-Oxy-3-äthyl-2-propyl-[1.2-chromen] [1], 3-Äthyl-2-propyl-benzopyranol-(2)

$C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_4\langle{CH:C\cdot C_2H_5 \atop O—C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH}$, vielleicht auch **α-Salicylal-dipropylketon** $C_6H_4\langle{CH:C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \atop OH}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der unten beschriebenen Salze anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116). — *B.* 3-Äthyl-2-propyl-benzopyranol-(2) erhält man beim Eingießen der essigsauren Lösung des Salzes $[C_{14}H_{17}O]Cl + FeCl_3$ (s. u.) in viel Wasser (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 31). — Farblose Nädelchen. F: 74—76° (unscharf).

3-Äthyl-2-propyl-benzopyryliumsalze (3-Äthyl-2-propyl-phenopyryliumsalze), 3-Äthyl-2-propyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{14}H_{17}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Das Chlorid entsteht bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Dipropylketon mit HCl bei 0° (D., v. F.). — $[C_{14}H_{17}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Durch Fällen der Lösung des Chlorids mit Ferrichlorid (D., v. F.). Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 55°.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. 7-Oxy-2-methyl-4-methylen-[1.4-chromen] [2]

$C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7-oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol], S. 158.

HO·C₆H₃ ring with C(:CH₂)—CH and O—C·CH₃ (Formel)

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

2. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***2-[α-Oxy-α-phenyl-äthyl]-furan*** $C_{12}H_{12}O_2 = \begin{matrix} HC—CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-[α-Oxy-α-phenyl-äthyl]-thiophens).

2-[α-Oxy-α-phenyl-äthyl]-thiophen, α-Phenyl-α-[α-thienyl]-äthylalkohol, Methyl-phenyl-α-thienyl-carbinol $C_{12}H_{12}OS = \begin{matrix} HC—CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Thienylmagnesiumjodid (Syst. No. 2665) und Acetophenon (THOMAS, *C. r.* **146**, 644; *Bl.* [4] **5**, 734). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 50°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2. ***7-Oxy-2.3-dimethyl-4-methylen-[1.4-chromen]***[1]) $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7-oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol], S. 159.

(Formel: HO·C_6H_3 mit C(:CH₂)—C·CH₃ und —O—C·CH₃)

3. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***2-[γ-Oxy-γ-phenyl-propyl]-furan, α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylalkohol*** $C_{13}H_{14}O_2 = \begin{matrix} HC—CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzoyl-β-[α-furyl]-äthylen (Syst. No. 2466) mit Natrium und Alkohol, neben α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propan (S. 68) (SEMMLER, *B.* **39**, 729) oder mit Natriumamalgam und Essigsäure (SEMMLER, ASCHER, *B.* **42**, 2357). — Kp_{10}: 163°; D^{20}: 1,1002; n_D: 1,5483 (S.). Kp_8: 166—167°; Kp_{12}: 168—170°; D_4^{20}: 1,10; n_D: 1,553 (S., A.). — Durch Einw. von PCl_5 in Petroläther entsteht α-Chlor-α-phenyl-γ-[α-furyl]-propan (S. 68) (S., A.).

Äthyläther $C_{15}H_{18}O_2 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Chlor-α-phenyl-γ-[α-furyl]-propan beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (SEMMLER, ASCHER, *B.* **42**, 2358). — Kp_{11}: 145—147°. D_4^{20}: 1,055. n_D: 1,545.

Acetylderivat $C_{15}H_{16}O_3 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylalkohol mit überschüssigem Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (S., A., *B.* **42**, 2357). — Öl. Kp_{11}: 171—172°. D_4^{20}: 1,09. n_D: 1,526.

Carbanilsäurederivat $C_{20}H_{19}O_3N = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylalkohol mit Phenylisocyanat auf etwa 300° (S., A., *B.* **42**, 2357). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95,5—96°.

2. ***2-[γ-Oxy-β-phenyl-propyl]-furan, β-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylalkohol*** $C_{13}H_{14}O_2 = \begin{matrix} HC—CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Man schüttelt eine wäßr. Lösung von salzsaurem β-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylamin (Syst. No. 2640) mit Silbernitrit, säuert mit Schwefelsäure an und erwärmt (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2852). — Flüssigkeit.

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. **3-Oxy-6.7-benzo-cumaron**[2]), **4-Oxy-[naphtho-1'.2':2.3-furan]**[3]) bezw. **3-Oxo-6.7-benzo-cumaran, 4-Oxo-[naphtho-1'.2':2.3-furan]-dihydrid**[3]), **6.7-Benzo-cumaranon** $C_{12}H_8O_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei Einw. von Soda auf 2-Bromacetyl-naphthol-(1)-acetat (Bd. VIII, S. 150) (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1468). — Schuppen (aus Wasser). F: 91—92°. Leicht löslich in Äther, ziemlich in Alkohol. Riecht charakteristisch. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Gibt beim Erwärmen mit FEHLINGscher Lösung oder bei vorsichtigem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu seiner mit Natronlauge versetzten alkoh. Lösung eine intensiv fuchsinrote Färbung.

(Formeln: I. Naphthalinring mit C·OH, CH und O; II. Naphthalinring mit CO, CH₂ und O)

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch vgl. S. 54.

[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

2. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

1. *2-[α-Oxy-γ-phenyl-propargyl]-furan, γ-Phenyl-α-[α-furyl]-propargylalkohol, Phenylacetylenyl-α-furyl-carbinol* $C_{13}H_{10}O_2$ = $\overset{HC—CH}{\overset{\|\quad\|}{HC\cdot O\cdot C\cdot CH(OH)\cdot C\vdots C\cdot C_6H_5}}$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) und Phenylacetylennatrium (Bd. V, S. 512) in absol. Äther bei —5° (MOUREU, DESMOTS, *C. r.* **134**, 356). — Kp_{12}: 186—187°. D°: 1,1601. Reduziert ammoniakalisches Silbernitrat in der Wärme.

2. *9-Oxy-xanthen, Dibenzo-γ-pyranol, Xanthydrol* (Xanthenol) $C_{13}H_{10}O_2$ = $C_6H_4<\overset{CH(OH)}{\underset{O}{}}>C_6H_4$. Bezifferung der vom Namen „Xanthydrol" abgeleiteten Namen siehe in nebenstehendem Schema. — *B.* Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in ein kochendes Gemisch aus 10 g Xanthon (Syst. No. 2467), 40 g Ätznatron und 400 ccm Alkohol; man fällt durch Wasser (R. MEYER, SAUL, *B.* **26**, 1276). Durch Reduktion von Xanthon in heißer alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (R. M., S.; FOSSE, *A. ch.* [9] **6** [1916], 58). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol durch Fällen mit Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen (R. M., S.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (R. M., S.). — Geht schon durch Erhitzen an der Luft in Xanthon über (R. M., S.). Beim Eintropfen einer konzentrierten bromwasserstoffsauren Lösung des Xanthydrols in heißen Alkohol entsteht Xanthen (S. 73) (FOSSE, *C. r.* **133**, 881). Gibt bei Behandlung mit Zinkpulver in essigsaurer Lösung Dixanthyl (Syst. No. 2685) (F., *Bl.* [3] **35**, 1006). Bei längerem Kochen mit Ligroin entsteht Dixanthyläther (s. u.) (R. M., S.; vgl. WERNER, *B.* **34**, 3302). Löst sich in Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe unter Bildung von Xanthyliumsalz (s. u.) (WERNER, *B.* **34**, 3301). Bei der Einw. von Xanthydrol auf primäre Säureamide bilden sich deren N-Xanthylderivate; so entsteht z. B. mit Urethan das Xanthylurethan $O(C_6H_4)_2CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2640), mit Harnstoff N.N'-Dixanthyl-harnstoff (Syst. No. 2640) mit Thioharnstoff N.N'-Dixanthyl-thioharnstoff (Syst. No. 2640) (FOSSE, *C. r.* **145**, 813); mit Semicarbazid entsteht das Xanthylsemicarbazid $O(C_6H_4)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (Syst. No. 2640) (F., *C. r.* **143**, 750; *Bl.* [3] **35**, 1005; vgl. DOUCET, *C. r.* **177** [1923], 1121). Xanthydrol reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung von Xanthylhydroxylamin (Syst. No. 2651) (F., *C. r.* **143**, 750; *Bl.* [3] **35**, 1005; vgl. F., *A. ch.* [9] **6** [1916], 31). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Xanthydrol bildet sich etwas Xanthylessigsäure (Syst. No. 2580) (F., *C. r.* **143**, 59). Xanthydrol reagiert leicht mit Verbindungen, die eine saure Methylengruppe enthalten; so liefert es mit Acetylaceton Xanthylacetylaceton $O(C_6H_4)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 2483), mit Malonsäure Xanthylmalonsäure (Syst. No. 2601), mit Cyanessigsäure Xanthylcyanessigsäure (Syst. No. 2601), mit Acetessigester Xanthylacetessigester (Syst. No. 2619) (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **143**, 239; F., *Bl.* [3] **35**, 1005; [4] **3**, 1075). Kocht man 1 Mol.-Gew. Xanthydrol mit 1 Mol.-Gew. 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) in essigsaurer Lösung, so bilden sich Xanthon (Syst. No. 2467) und 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (S. 90) (FOSSE, *C. r.* **135**, 40; *A. ch.* [8] **2**, 274).

Xanthyliumsalze, Xanthoxoniumsalze $[C_{13}H_9O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Die Salze zeigen in verd. Lösung ausgeprägte Fluorescenz (HEWITT, *B.* **34**, 3821). — Perbromid $[C_{13}H_9O]Br_3$. *B.* Durch Zusatz von Brom zu der bromwasserstoffsauren Lösung von Xanthydrol (WERNER, *B.* **34**, 3302). Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Eisessig. — Pikrat $[C_{13}H_9O]\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Durch Eindunsten einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Xanthydrol und Pikrinsäure (HEWITT, *B.* **34**, 3821). Dunkelgrüne Krystalle. — $2[C_{13}H_9O]Br + CuBr_2$. Dunkelviolette Krystalle (FOSSE, LESAGE, *C. r.* **142**, 1545). — $[C_{13}H_9O]Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (F., LE.). — $[C_{13}H_9O]Br + AuBr_3$. Ziegelrote Kryställchen (F., LE.). — $2[C_{13}H_9O]Br + ZnBr_2$. Orangegelbe Krystalle (F., LE.). — $2[C_{13}H_9O]Br + CdBr_2$. Gelbe Kryställchen (F., LE.). — Quecksilberchloriddoppelsalz. Gelbe Spieße (W., *B.* **34**, 3302). — $4[C_{13}H_9O]Br + 3HgBr_2$. Goldgelbe Krystalle (F., LE.). — $[C_{13}H_9O]Br + 2PbBr_2$. Hellbraune Kryställchen (F., LE.). — $2[C_{13}H_9O]Cl + UO_2Cl_2$. Goldgelbe prismatische Krystalle (F., LE.). — $2[C_{13}H_9O]Br + UO_2Br_2$. Gelbe Krystalle (F., LE.). — $[C_{13}H_9O]Cl + FeCl_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag (W., *B.* **34**, 3302). Schwer löslich in Eisessig. — $[C_{13}H_9O]Br + FeBr_3$. Lebhaft rote Krystalle (F., LE.). — $2[C_{13}H_9O]Cl + PtCl_4$. Orangegelbes Pulver (F., LE.; W., *B.* **34**, 3302). — $2[C_{13}H_9O]Br + PtBr_4$. Orangegelber Niederschlag (F., LE.).

Dixanthyläther $C_{26}H_{18}O_3 = \left[O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\right]_2O$. *B.* Bei längerem Kochen von Xanthydrol mit Ligroin (R. MEYER, SAUL, *B.* **26**, 1278). Bei längerem Aufbewahren von (aus

Ligroin umkrystallisiertem) Xanthydrol (WERNER, *B.* **34**, 3302). Durch Umkrystallisieren von Xanthydrol aus Chloroform und längeres Stehenlassen in dem Lösungsmittel (R. M., S.; vgl. RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 290). — Krystalle (aus Xylol). Schmilzt gegen 200° (R. M., S.; RI.). Kaum löslich in kochendem Alkohol oder Ligroin, leicht in Eisessig, Chloroform und siedendem Xylol (R. M., S.). — Wird von CrO_3 zu Xanthon oxydiert (RI.).

9-Oxy-thioxanthen, Thioxanthydrol $C_{13}H_{10}OS = C_6H_4<\underset{S}{\overset{CH(OH)}{}}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von Thioxanthon (Syst. No. 2467) in alkoh. Lösung mit Natronlauge und Zinkstaub (WERNER, *B.* **34**, 3310). Aus Thioxanthon beim Erwärmen mit einer Lösung von Kalium in Alkohol unter Zugabe von Zinkstaub auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Grünfärbung (F. MAYER, *B.* **42**, 1135). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 105° (W.; vgl. F. M.), 97,5° (F. M.), schmilzt bei raschem Erhitzen bei 102° (F. M.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther (F. M.). Löst sich in Mineralsäuren mit intensiv orangeroter Farbe unter Bildung von recht beständigen Thioxanthyliumsalzen (W.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellrot (F. M.).

Thioxanthyliumperbromid $[C_{13}H_9S]Br_3$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Scheidet sich aus beim Einleiten von Bromdämpfen in die bromwasserstoffsaure Lösung des Thioxanthydrols (WERNER, *B.* **34**, 3311). Kupferrote goldglänzende Blättchen.

3. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

1. *3-Oxy-3-phenyl-cumaran*[1]) $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4<\underset{O}{\overset{C(C_6H_5)(OH)}{}}>CH_2$.

3-Äthoxy-3-phenyl-cumaran[1]) $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_4<\underset{O}{\overset{C(C_6H_5)(O\cdot C_2H_5)}{}}>CH_2$. *B.* Man löst 2 g α.β-Dibrom-α-phenyl-α-[2-acetoxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 684) unter Erwärmen in 10 ccm absol. Alkohol und gibt nach dem Erkalten eine Lösung von 0,7 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol hinzu; man erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt dann sofort mit Wasser (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4004). — Weiße Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 88° bis 89°. Liefert beim Erhitzen 3-Phenyl-cumaron (S. 78). Ziemlich beständig gegen Alkalien. Wenig beständig gegen verd. Schwefelsäure. Wird von konz. Schwefelsäure orangegelb gefärbt.

2. *3-[4-Oxy-phenyl]-cumaran*[1]) $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4<\underset{O}{\overset{CH(C_6H_4\cdot OH)}{}}>CH_2$. Diese Konstitution wurde von WERNER, SCHORNDORFF, *B.* **39**, 32 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44** [1911], 1838 als 4'-Oxy-2-methoxy-stilben $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ erkannt worden ist. — *B.* Entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure, Bromwasserstoff und Methylbromid durch Erwärmen gleicher Teile α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 243) mit krystallisiertem Phenol und Verrühren des Reaktionsproduktes mit Wasser (WERNER, SCHORNDORFF, *B.* **39**, 32). — Blättchen (aus viel Wasser). F: 150—154° (W., SCH.), 149° (ST., FR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, fast unlöslich in Ligroin, Benzol; leicht löslich in kalter Natronlauge, unlöslich in Ammoniak (W., SCH.).

3-[4-Methoxy-phenyl]-cumaran[1]) $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_4<\underset{O}{\overset{CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{}}>CH_2$. Diese Konstitution wurde von WERNER, SCHORNDORFF, *B.* **39**, 34 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44** [1911], 1845 als 2.4'-Dimethoxy-stilben $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ erkannt worden ist. — *B.* Durch Schütteln einer Lösung des 4'-Oxy-2-methoxy-stilbens (F: 150—154°) (s. den vorangehenden Artikel) in verd. Alkali mit Dimethylsulfat (W., SCH., *B.* **39**, 34). — Blättchen (aus Alkohol). F: 94—95° (W., SCH.). Wird auch durch heiße Natronlauge nicht verseift (W., SCH.).

3-[4-Acetoxy-phenyl]-cumaran[1]) $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_4<\underset{O}{\overset{CH(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{}}>CH_2$. Diese Konstitution wurde von WERNER, SCHORNDORF, *B.* **39**, 34 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44** [1911], 1846 als 2-Methoxy-4'-acetoxy-stilben $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ erkannt worden ist. — *B.* Durch kurzes Kochen von 4'-Oxy-2-methoxy-stilben (F: 150—154°) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (W., SCH., *B.* **39**, 34). — Blättchen bezw. Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (W., SCH.). Löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Eisessig, Alkohol (W., SCH.).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch vgl. S. 50.

3. *9-Oxy-9-methyl-xanthen, 9-Methyl-xanthydrol* $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4<\frac{C(CH_3)(OH)}{O}>C_6H_4$. *B.* Durch Einfließenlassen einer kalten verdünnten Lösung von 9-Methyl-xanthyliumsalzen (s. u.) in kalte verdünnte Natronlauge (DECKER, *B.* **38**, 2507). — Hellgelbe Nadeln. F: 96—99°. Löst sich in Säuren unter Bildung von 9-Methyl-xanthyliumsalzen.

9-Methyl-xanthyliumsalze, 9-Methyl-xanthoxoniumsalze $[C_{14}H_{11}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Perjodid $[C_{14}H_{11}O]I_3$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Xanthon und Behandeln der sich abscheidenden orangefarbenen Krystallmasse mit Salzsäure (DECKER, *B.* **38**, 2506). Violettschwarze krystallinische Masse. Leicht löslich in Aceton, Chloroform. — $[C_{14}H_{11}O]Cl + HgCl_2$. Gelbrote Nadeln. F: 189—190° (D.). — $[C_{14}H_{11}O]Cl + FeCl_3$. Man behandelt Xanthon mit Methylmagnesiumjodid, zieht das Produkt mit Petroläther aus, löst nach Verdunsten des Petroläthers in Salzsäure und fällt mit Eisenchlorid (D.). Gelbbraune Nädelchen, die bei 160° halbfest werden und bei 240° (?) schmelzen (D.); F: 204° (ATKINSON, HEILBRON, *Soc.* **1926**, 680). Leicht oxydabel (D.).

9-Oxy-9-methyl-thioxanthen, 9-Methyl-thioxanthydrol $C_{14}H_{12}OS = C_6H_4<\frac{C(CH_3)(OH)}{S}>C_6H_4$. *B.* Ein 9-Methyl-thioxanthyliumsalz wird neben 9-Methyl-thioxanthydrol-methyläther (s. u.) bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Thioxanthon (Syst. No. 2467) nach der GRIGNARDschen Methode erhalten (DECKER, *B.* **38**, 2510).

9-Methyl-thioxanthyliumsalze $[C_{14}H_{11}S]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — $[C_{14}H_{11}S]Cl + HgCl_2$. Braunrote Krystalle. F: 156—160° (D.). — Eisenchlorid-Doppelsalz. Braunrotes krystallinisches Pulver. F: 200° (Zers.) (D.).

9-Methoxy-9-methyl-thioxanthen, 9-Methyl-thioxanthydrol-methyläther $C_{15}H_{14}OS = C_6H_4<\frac{C(CH_3)(O \cdot CH_3)}{S}>C_6H_4$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Thioxanthon, neben anderen Produkten (DECKER, *B.* **38**, 2510). — Farblose Tafeln. F: 98—99° (Zers.). — Geht beim Erwärmen in 9-Methylen-thioxanthen (S. 79) über.

4. **7-Oxy-2-phenyl-chroman**[1]**, 7-Oxy-2-phenyl-benzopyran-dihydrid, 7-Oxy-flavan**[2] $C_{15}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO·C₆H₃ mit Ring —CH₂—CH₂—CH(C₆H₅)—O—]

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{O—CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Durch 7-stündiges Kochen von 7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (s. bei 2.7-Dioxy-2-phenyl-[1.2-chromen], S. 162) mit Zinkstaub und Eisessig und 2-stündiges Kochen der entstehenden Flüssigkeit mit Essigsäureanhydrid; man filtriert vom Zink ab und gießt die farblose Lösung in mit schwefliger Säure versetztes Wasser (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3895). — Weiße amorphe Substanz. Schmilzt unscharf zwischen 112° und 114°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

5. **3-Oxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid, 3-Oxy-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran** $C_{16}H_{16}O_2 = \frac{C_6H_5 \cdot HC —— CH \cdot OH}{H_2C \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5}$.

4.5-Dichlor-3-oxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid $C_{16}H_{14}O_2Cl_2 = \frac{C_6H_5 \cdot ClC —— CH \cdot OH}{ClHC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5}$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 90, 109. — *B.* Durch Versetzen einer Lösung von „β-Chlordiphenacyl" (Syst. No. 2677) in Eisessig mit chlorwasserstoffgesättigtem Eisessig, neben einem nach ω-Chlor-acetophenon riechenden Öl (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2400). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 164° unter Aufschäumen (P., SCH.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, etwas schwerer in Eisessig, mäßig in Alkohol, Äther; kaum löslich in Petroläther (P., SCH.).

4.5-Dichlor-3-acetoxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid $C_{18}H_{16}O_3Cl_2 = \frac{C_6H_5 \cdot ClC —— CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3}{ClHC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5}$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 91, 112. Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Flavan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 76.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von „α-Chlordiphenacyl" (Syst. No. 2677) mit Acetylchlorid im Einschmelzrohr auf 100° (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2396). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (P., SCH.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, schwer löslich in Petroläther (P., SCH.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus „β-Chlordiphenacyl" (Syst. No. 2677) durch ³/₄-stündiges Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschmelzrohr auf 100° (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2396). — Wasserhelle Tafeln (aus Alkohol). F: 98° (P., SCH.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Petroläther.

5 - Chlor - 4 - brom - 3 - oxy - 2.4 - diphenyl - furantetrahydrid $C_{16}H_{14}O_2ClBr$ = $C_6H_5\cdot BrC$——$CH\cdot OH$ / $ClHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 90, 111. — *B.* Durch Versetzen einer 30° warmen Lösung von „β-Chlordiphenacyl" (Syst. No. 2677) in Eisessig mit Bromwasserstoff-Eisessig, neben geringen Mengen eines nach ω-Halogen-acetophenonen riechenden Öles (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2401). — Weiße Nadeln (aus Benzol-Petroläther). Schmilzt bei 155° unter Aufschäumen (P., SCH.). Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, weniger in Eisessig, mäßig löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther (P., SCH.).

5 - Chlor - 4 - brom - 3 - acetoxy - 2.4 - diphenyl - furantetrahydrid $C_{18}H_{16}O_3ClBr$ = $C_6H_5\cdot BrC$——$CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ / $ClHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 89, 91, 113, 116. Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von „α-Chlordiphenacyl" mit Acetylbromid im geschlossenen Rohr auf 100° (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2396). — Bei 104° schmelzende Nadeln (aus Alkohol) bezw. bei 114° schmelzende Tafeln (aus Äther); die letzteren lassen sich durch Umlösen aus Alkohol in die tiefer schmelzenden Nadeln überführen (P., SCH.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus „β-Chlordiphenacyl" und Acetylbromid durch 1-stündiges Erhitzen im Einschmelzrohr bei 100° (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2397). — Durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (LENK, *B.* **36**, 2398). F: 90° (P., SCH.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, etwas weniger in Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Petroläther (P., SCH.). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylatlösung unter Kühlung „α-Chlordiphenacyl" (W., *A.* **400**, 117).

4 - Chlor - 5 - brom - 3 - oxy - 2.4 - diphenyl- furantetrahydrid $C_{16}H_{14}O_2ClBr$ = $C_6H_5\cdot ClC$——$CH\cdot OH$ / $BrHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 90, 116. — *B.* Aus „β-Bromdiphenacyl" (Syst. No. 2677) in Eisessig durch Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2402; vgl. W., *B.* **42**, 3266; *C.* **1910** I, 1026). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 160° unter Aufschäumen (P., SCH.). Ziemlich leicht löslich, außer in Petroläther (P., SCH.). — Beim Erhitzen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) oder durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht (neben harzigen Produkten) Acetophenon (W., *B.* **42**, 3267). Bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Alkohol wird α.α'-Diphenyl-tetramethylenglykol (Bd. VI, S. 1013) gebildet (W., *B.* **42**, 3268). Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat in Alkohol ein Gemisch von „α-" und „β-Bromdiphenacyl" (W., *B.* **42**, 3266).

4 - Chlor - 5 - brom - 3 - acetoxy - 2.4 - diphenyl - furantetrahydrid $C_{18}H_{16}O_3ClBr$ = $C_6H_5\cdot ClC$——$CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ / $BrHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 89, 91, 113, 116. Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Kochen von „α-Bromdiphenacyl" mit Acetylchlorid (PAAL, STERN, *B.* **34**, 1611). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122° (P., ST.; P., SCH., *B.* **36**, 2398). Leicht löslich in Chloroform und Benzol (P., ST.). — Durch Zerlegung mit kalter verdünnter Sodalösung entsteht wieder „α-Bromdiphenacyl" (P., ST.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Kochen von „β-Bromdiphenacyl" mit Acetylchlorid (PAAL, STERN, *B.* **34**, 1611). — Wasserklare Prismen (aus verd. Alkohol). Rhombisch (LENK, *B.* **36**, 2398). F: 91° (P., ST.; P., SCH., *B.* **36**, 2397). — Durch Zerlegung mit kalter verdünnter Sodalösung entsteht wieder „β-Bromdiphenacyl" (P., ST.). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylatlösung unter Kühlung 4-Chlor-5-brom-3-oxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid (s. o.) (W., *A.* **400**, 116).

4-Chlor-5-brom-3-n-valeryloxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid $C_{21}H_{22}O_3ClBr$ = $C_6H_5\cdot ClC$——$CH\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ / $BrHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 91, 114. Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von „α-Bromdiphenacyl" mit n-Valeriansäurechlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (PAAL, STERN, *B.* **34**, 1611). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von „β-Bromdiphenacyl" mit n-Valeriansäurechlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (PAAL, STERN, *B.* **34**, 1612). — Kryställchen. F: 101°.

4.5-Dibrom-3-oxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid $C_{16}H_{14}O_2Br_2$ = $C_6H_5\cdot BrC$——$CH\cdot OH$ / $BrHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 90. — *B.* Aus „β-Bromdiphenacyl" (Syst. No. 2677), gelöst in Eisessig, und Bromwasserstoff-Eisessig (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2402). — Weiße Nadeln (aus Benzol-Petroläther). Schmilzt bei 145° unter Gasentwicklung (P., SCH.).

4.5-Dibrom-3-acetoxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid $C_{18}H_{16}O_3Br_2$ = $C_6H_5\cdot BrC$——$CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ / $BrHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 91. Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus „α-Bromdiphenacyl" und Acetylbromid im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2398). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 124° (P., SCH.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Ligroin (P., SCH.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus „β-Bromdiphenacyl" und Acetylbromid im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2399). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 103° (P., SCH.). Färbt sich am Licht gelblich; ziemlich leicht löslich, außer in Petroläther (P., SCH.).

4-Chlor-5-jod-3-oxy-2.4-diphenyl-furantetrahydrid $C_{16}H_{14}O_2ClI$ = $C_6H_5\cdot ClC$——$CH\cdot OH$ / $IHC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WIDMAN, *A.* **400** [1913], 90. — *B.* Durch Versetzen einer Lösung von „β-Joddiphenacyl" (Syst. No. 2677) in Eisessig mit Chlorwasserstoff-Eisessig (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2414). — Am Licht sich langsam zersetzende weiße Nadeln (aus wasserfreien Solvenzien). Bräunt sich bei 120°, schmilzt bei 133—134° unter Aufschäumen (P., SCH.). Schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser, Petroläther (P., SCH.). Wird in Eisessig durch Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat, ebenso durch längeres Erhitzen mit wäßr. Alkohol oder durch Versetzen mit Alkalien zersetzt (P., SCH.).

8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. 6-Oxy-3-phenyl-cumaron[1] $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

HO· [Benzolring] —C·C₆H₅ ‖ CH —O—

6-Methoxy-3-phenyl-cumaron[1] $C_{15}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\overset{C(C_6H_5)}{O}>CH$. *B.* Durch kurzes Kochen von 5-Methoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 312) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3149; *C.* **1910** I, 747). Durch trockne Destillation von 6-Methoxy-3-phenyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) (M.). — Farblose Nädelchen. F: 41—42°. Mit Wasserdampf flüchtig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2. 2-Oxy-2-phenyl-[1.2-chromen][2]**, 2-Phenyl-benzopyranol-(2)** $C_{15}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\overset{CH:CH}{O—C(C_6H_5)\cdot OH}$, vielleicht auch **ω-Salicylal-acetophenon** $C_6H_4<\overset{CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5}{OH}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 2-Phenyl-benzopyryliumsalze (S. 134) anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116). — *B.* Die Salze entstehen: aus Salicylaldehyd und Acetophenon in Alkohol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 32); aus ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon (Bd. VIII, S. 191)

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[2]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

durch Behandeln mit Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure (DE., v. F., *A.* **356**, 302, 304; PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1110); aus Cumarin (Syst. No. 2464) durch Behandeln in äther. Lösung mit Phenylmagnesiumbromid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (DE., v. F., *A.* **356**, 305). Die Pseudobase erhält man durch Einw. von Ammoniak auf das salzsaure Salz (DE., v. F., *A.* **356**, 307) oder durch Eintropfen einer eisessigsauren Lösung des Eisenchlorid-Doppelsalzes (s. u.) in Wasser (DE., BECKER, *B.* **55** [1922], 393). — Amorphes grünliches Pulver. Gibt beim Kochen mit $10^0/_0$iger Natronlauge Acetophenon und Salicylaldehyd (DE., FELSER, *B.* **41**, 3006).

2-Phenyl-benzopyryliumsalze (2-Phenyl-phenopyryliumsalze), 2-Phenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{15}H_{11}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Saures salzsaures Salz $[C_{15}H_{11}O]Cl + HCl + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon in trocknem Äther unter Kühlung (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1110; vgl. DE., v. F., *A.* **356**, 302; **364**, 33). Gelbe Nadeln. Erweicht bei 78° und schmilzt bei 85° unter Zersetzung (P., R., T.). Zersetzt sich an der Luft; sehr hygroskopisch (P., R., T.; DE., v. F., *A.* **356**, 302). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau (P., R., T.). — Perbromid $[C_{15}H_{11}O]Br_3$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon in konz. Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von etwas Eisessig mit Brom (DE., v. F., *A.* **356**, 304). Orangerote Krystalle. F: 122° (korr.). — Jodid. *B.* Beim Versetzen einer konz. Lösung des Chlorids in Eisessig mit Jodkalium in der Wärme (DE., v. F., *A.* **356**, 304). Orangerote Kryställchen. Ziemlich leicht löslich. — Perjodid $[C_{15}H_{11}O]I_3$. Besitzt die Farbe des roten Phosphors; riecht nach Jod. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 147—148° (DE., v. F., *A.* **356**, 304). — $[C_{15}H_{11}O]Cl + AuCl_3$. Braungelbe Kryställchen. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 200—202° (DE., v. F., *A.* **356**, 303). — $[C_{15}H_{11}O]Br + CdBr_2$. Braungelbe Nädelchen. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 190—192° (DE., v. F., *A.* **356**, 303). — Quecksilberchloriddoppelsalz. Braungelbe Nadeln. F: 183—185° (DE., v. F., *A.* **356**, 303). — $[C_{15}H_{11}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Wird erhalten, wenn man ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon, gelöst in wenig rauchender Salzsäure unter Zusatz von $^1/_3$ Vol. Eisessig, wenige Minuten zum Sieden erhitzt und hierauf Eisenchlorid hinzufügt; das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht auch durch Eintragen von festem Eisenchlorid in die Lösung von ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon in Alkohol, Erhitzen auf dem Wasserbade und Einleiten von Chlorwasserstoff unter allmählicher Abkühlung (DE., v. F., *A.* **356**, 303). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 126—128° (korr.) (DE., v. F., *A.* **356**, 305). — $2[C_{15}H_{11}O]Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus verd. Salzsäure). Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und blauer Fluorescenz (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1110).

3. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-[1.4-chromen]*** [1]), ***7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyran, 7-Oxy-4-methyl-flaven*** [2]) $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (s. bei 2.7- oder 4.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-chromen, S. 164) mit Zinkstaub und Salzsäure (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1793). — Gelblichweißes Pulver. Sintert bei 155—160°. Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und zeigt grüngelbe Fluorescenz. Oxydiert sich in feuchtem Zustande an der Luft.

[Formel: HO·C₆H₃<CH(CH₃)·CH / O——C·C₆H₅]

Acetylderivat $C_{18}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3 \langle {CH(CH_3)\cdot CH \atop O\text{———}C\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Erhitzen von 7-Oxy-4-methyl-flaven mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Gegenwart von etwas Chlorzink unter zeitweiligem Zusatz von wenig Zinkstaub (B., W., *B.* **34**, 1794). — Weißes amorphes Pulver. Sintert bei 115—120°. Leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grünlichgelb. Oxydiert sich nicht an der Luft.

2. ***7-Oxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]-dihydrid-(2.3)*** [3]) $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO·C₆H₃<CH₂·CH·CH₂ / O——CH——> C₆H₄]

7-Methoxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]-dihydrid-(2.3) [3]) $C_{17}H_{16}O_2 = OC_{16}H_{13}\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1-Oxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden (Bd. VI, S. 1139) 10 Minuten mit Eisessig (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1092). — Bei 0° fest werdender Sirup.

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.
[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3, sowie Bd. V, S. 515.

9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. **3-Oxy-4.5-oxido-phenanthren, Morphenol** $C_{14}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Benennung vgl. VONGERICHTEN, *B.* **30**, 2439. Zur Konstitution vgl. V., *B.* **33**, 354; PSCHORR, *A.* **391** [1912], 40. — *B.* Der Morphenolmethyläther entsteht in geringen Mengen aus α-Methylmorphimethinhydroxymethylat $OC_{14}H_9(OH)(O\cdot CH_3)[CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH]$ (Syst. No. 4785) durch Eindampfen der wäßr. Lösung und Erhitzen des Rückstands auf 160° (KNORR, *B.* **22**, 183; vgl. HESSE, *A.* **222**, 233; VONGERICHTEN, *B.* **29**, 66; **31**, 53) oder aus α-Methylmorphiäthin [erhalten aus Kodein-jodäthylat (Syst. No. 4784) durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd und Eindampfen der wäßr. Lösung der entstandenen Ammoniumbase] durch Einw. von Methyljodid, Überführung des Jodmethylats in das entsprechende Hydroxymethylat und Zersetzung desselben durch Eindampfen der wäßr. Lösung und anhaltendes Erhitzen des Rückstands auf ca. 130° (VONGERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* **15**, 1486). Glatter erfolgt die Bildung des Methyläthers aus β-Methylmorphimethinhydroxymethylat (Syst. No. 4785) durch rasches Einkochen der wäßr. Lösung und 3—4-stündiges Trocknen im Wasserbade (V., *B.* **31**, 54; **33**, 358). Der Methyläther entsteht auch aus γ-Methylmorphimethinhydroxymethylat (Syst. No. 4785) durch Einkochen der wäßr. Lösung und Erhitzen des Rückstands auf 160—170° (SCHRYVER, LEES, *Soc.* **79**, 578). Der Methyläther wird durch Erhitzen mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 130—135° zu Morphenol verseift (V., *B.* **31**, 3202; **33**, 359). Morphenol entsteht ferner aus ε-Methylmorphimethinjodmethylat (Syst. No. 4785) durch Erhitzen mit Ätzkali in absol. Alkohol im Druckrohr auf 160—180° (KNORR, BUTLER, HÖRLEIN, *A.* **368**, 321). Beim Erhitzen von in Eisessig gelöstem α-Brommorphenolmethyläther (S. 136) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 140—150° (V., *B.* **30**, 2441). — *Darst.* Man erhitzt 2 g β-Methylmorphimethinjodmethylat mit 4 Tln. Ätzkali in 8 Tln. Alkohol im Druckrohr 4—5 Stunden auf 160°, gießt das Produkt in verd. Schwefelsäure, äthert aus, nimmt den Ätherrückstand mit verd. Natronlauge auf, filtriert und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an; das ausgeschiedene Morphenol wird durch Überführung in das Acetat gereinigt (V., *B.* **34**, 2723). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 145° (V., *B.* **31**, 55). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (V., *B.* **30**, 2442). Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz (V., *B.* **30**, 2442). Die gelbe Lösung des Morphenols in konz. Schwefelsäure fluoresciert in der Kälte grün, beim Erwärmen blau (V., *B.* **30**, 2442). — Morphenol liefert bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom Phenanthren (V., *B.* **31**, 3202). Beim Verschmelzen von Morphenol mit Ätzkali bei ca. 250° entsteht 3.4.5-Trioxy-phenanthren (Bd. VI, S. 1141) (V., DITTMER, *B.* **39**, 1720).

Morphenolmethyläther $C_{15}H_{10}O_2 = OC_{14}H_7\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel Morphenol. — *Darst.* Man schüttelt die Lösung von 90 g β-Methylmorphimethinjodmethylat in 1 Liter heißem Wasser mit der berechneten Menge feuchtem Silberoxyd, hebt nach 12 Stunden vom AgI ab, kocht das Filtrat rasch ein und verdampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei zuletzt Entwicklung von Trimethylamin eintritt (VONGERICHTEN, *B.* **31**, 54; **33**, 358). — Nadeln (aus absol. Alkohol). — F: 65°; destilliert fast unzersetzt; unlöslich in Wasser, löslich in Ligroin, leichter in Äther und Alkohol; unlöslich in Säuren und Alkalien (V., SCHRÖTTER, *B.* **15**, 1487). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Phenanthren (V., SCH.). Gibt bei Behandlung mit Natrium und Alkohol ein krystallinisches, sich leicht oxydierendes Phenol, wahrscheinlich 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren (Morpholmonomethyläther, Bd. VI, S. 1034), dessen Acetyl- bezw. Benzoyl-Derivat bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 467) bezw. 3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenanthrenchinon (Bd. IX, S. 160) ergeben (V., *B.* **31**, 3200). Wird durch Bromierung in Chloroform in Tetrabrommorphenolmethyläther (S. 136) übergeführt (V., *B.* **29**, 68). Ist indifferent gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin (V., *B.* **30**, 2443).

Morphenoläthyläther $C_{16}H_{12}O_2 = OC_{14}H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Silberoxyd au α-Äthylmorphiäthinjodmethylat (Syst. No. 4785) in wäßr. Lösung und mehrtägiges Digerieren des entstandenen Hydroxymethylats im Wasserbade (VONGERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* **15**, 2181; vgl. V., *B.* **29**, 67). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 59°; die geschmolzene Substanz zeigt schwachgrüne Fluorescenz; destilliert fast unzersetzt (V., SCH.). Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, und die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz (V., SCH.). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Phenanthren (V., SCH.). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 120° oder mit konz. Salzsäure auf 200° Äthyljodid bezw. Äthylchlorid ab (V., SCH.).

Morphenolacetat $C_{16}H_{10}O_3 = OC_{14}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 2—3-stündigem Kochen von Morphenol mit Essigsäureanhydrid (VONGERICHTEN, *B.* **30**, 2442). — Nadeln (aus Alkohol

und Eisessig). F: 140° (V., *B.* **31**, 55). Unlöslich in kalter Natronlauge; wird durch warme Natronlauge verseift (V., *B.* **30**, 2442). Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte gelbe Färbung mit grüner, beim Erwärmen blauer Fluorescenz (V., *B.* **30**, 2442). — Läßt sich durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und Verseifung des entstandenen Acetats in Morphenolchinon (Syst. No. 2537) überführen (V., *B.* **31**, 55; **33**, 356).

Morphenolbenzoat $C_{21}H_{12}O_3 = OC_{14}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Morphenol und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (VONGERICHTEN, *B.* **33**, 357). — Nadeln (aus Äther), Warzen (aus Eisessig). F: 123°. Schwer löslich in Methylalkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Äther.

Brommorphenolmethyläther aus Brom-α-methylmorphimethin-jodmethylat („α-Brommorphenolmethyläther") $C_{15}H_9O_2Br = OC_{14}H_6Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Brom-α-methylmorphimethinjodmethylat (aus Bromkodein) (Syst. No. 4785) mit konz. Natronlauge (VONGERICHTEN, *B.* **30**, 2440). Bei 2-tägigem Erhitzen des [aus α-Brommethylmorphiäthinjodmethylat (Syst. No. 4785) mit Silberoxyd erhaltenen] Brommethylmorphiäthinhydroxymethylats auf 100° (V., SCHRÖTTER, *B.* **15**, 1485). — *Darst.* Man kocht die wäßr. Lösung von Brom-α-methylmorphimethinjodmethylat mit Natronlauge, behandelt das ausgeschiedene Öl mit Silberoxyd in der Hitze, dampft die Lösung der entstandenen Ammoniumbase zur Sirupdicke, dann im Wasserbade zur Trockne ein, nimmt mit heißem Wasser auf, löst die in der Kälte sich absetzende Krystallmasse in Äther, verjagt den Äther und krystallisiert den Rückstand aus Methylalkohol um (V., *B.* **38**, 1853). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (V., *B.* **38**, 1855). Destilliert unter geringer Zersetzung; unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther (V., SCH.). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert beim Erwärmen blau (V., *B.* **30**, 2440). — Wird von Chromsäure in Eisessiglösung in eine Verbindung übergeführt, welche aus Chinolin oder Nitrobenzol in rotbraunen Nadeln krystallisiert, bei 330° schmilzt und in den üblichen organischen Mitteln und Natronlauge unlöslich ist; daneben entstehen geringe Mengen eines bromhaltigen Chinons, das mit asymm. o-Toluylendiamin in essigsaurer Lösung ein Azin bildet (V., *B.* **30**, 2440; **38**, 1854). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig bei 140—150° entsteht Morphenol (S. 135) (V., *B.* **30**, 2441). Bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter 0° wird unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein Dibrommorphenolmethyläther $C_{15}H_8O_2Br_2$ (s. u.) (Unterschied von β-Brommorphenolmethyläther, s. u.) gebildet (V., *B.* **38**, 1852).

Brommorphenolmethyläther aus Morphenolmethyläther („β-Brommorphenolmethyläther") $C_{15}H_9O_2Br = OC_{14}H_6Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Morphenolmethyläther in Schwefelkohlenstofflösung durch Bromieren unter 0° (V., *B.* **38**, 1855). Aus Brommorphenolacetat (s. u.) durch Verseifen bei 100° mit Natriummethylat und Erhitzen des Produktes mit Methyljodid (V.). — Nadeln. F: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem. — Liefert mit Chromsäure in Eisessig amorphe rotbraune Produkte. Addiert in Schwefelkohlenstoff 1 Mol.-Gew. Brom unter Bildung eines krystallinischen unbeständigen Additionsproduktes, das beim Erhitzen auf 105—120° unter Entwicklung von Bromwasserstoff in einen Dibrommorphenolmethyläther (s. u.) übergeht.

Brommorphenolacetat $C_{16}H_9O_3Br = OC_{14}H_6Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Morphenolacetat (S. 135) und Brom in Chloroform (V., *B.* **33**, 358). — Nadeln. F: 208° (V., *B.* **33**, 358). — Wird durch Chromsäure in Eisessig zu einem acetylierten Brommorphenolchinon oxydiert; dieses wird durch Behandlung mit heißer Natriumdisulfitlösung und Versetzen der filtrierten Lösung mit Schwefelsäure in ein Brommorphenolchinon übergeführt, das, mit asymm. o-Toluylendiamin in Eisessig gekocht, das Azin $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_4Br{<}^{N}_{N}{>}C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 4521) liefert (V., *B.* **38**, 1856).

Dibrommorphenolmethyläther aus dem α-Brommorphenolmethyläther von Vongerichten (s. o.) $C_{15}H_8O_2Br_2 = OC_{14}H_5Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem α-Brommorphenolmethyläther mit Brom in Schwefelkohlenstoff unterhalb 0° (V., *B.* **38**, 1856). — Nadeln. F: 203°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Eisessig.

Dibrommorphenolmethyläther aus dem β-Brommorphenolmethyläther von Vongerichten (s. o.) $C_{15}H_8O_2Br_2 = OC_{14}H_5Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt β-Brommorphenolmethyläther in Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol.-Gew. Brom unterhalb 0° und erhitzt das so entstandene Bromadditionsprodukt auf 105—120° (V., *B.* **38**, 1856). — Weiße Krystalldrusen (aus Eisessig). F: etwa 200°.

Tetrabrommorphenolmethyläther $C_{15}H_6O_2Br_4 = OC_{14}H_3Br_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Morphenolmethyläther und Brom in Chloroform in der Kälte (V., *B.* **29**, 68). — F: 290°. Schwer löslich in heißem Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig.

2. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***7-Oxy-2-phenyl-4-methylen-[1.4-chromen]***[1], ***7-Oxy-4-methylen-flaven***[2] $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol], S. 164.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-4-methylen-[1.4-chromen]***[1], ***4'-Oxy-4-methylen-flaven***[2], ***Phenacetein*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[4-methyl-2-(4-oxy-phenyl)-benzopyranol], S. 165.

3. ***2 oder 4-Oxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]***[3], ***[Indeno-1'.2':2.3-benzopyranol]***[3] $C_{16}H_{12}O_2$, Formel I oder II. Ist als Pseudobase der Indeno-1'.2':2.3-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen. Vgl. S. 116.



Indeno-1'.2':2.3-benzopyryliumsalze, Indeno-1'.2':2.3-benzopyroxoniumsalze $[C_{16}H_{11}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. SASTRY, GHOSH, *Soc.* **107** [1915], 1443, sowie die Angaben auf S. 117. — *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man die siedende Lösung von 2 g 2-Salicylal-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 199) in 50 ccm Alkohol mit 25 ccm konz. Salzsäure versetzt und 10 Minuten kocht; man fällt es mit Eisenchlorid als Eisenchloriddoppelsalz (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1099). — $[C_{16}H_{11}O]Cl + FeCl_3$. Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 175°. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in verd. Salzsäure; die Lösung in Schwefelsäure fluoresciert blau (PE., RO., TU.). — $2[C_{16}H_{11}O]Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Ameisensäure) (PE., RO., TU.).

3. 2-[α-Oxy-benzhydryl]-furan, Diphenyl-α-furyl-carbinol $C_{17}H_{14}O_2$ =

HC——CH
HC·O·C·C(C₆H₅)₂·OH

B. Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Brenzschleimsäureäthylester (Syst. No. 2574) in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Essigsäure (HALE, MCNALLY, PATER, *Am.* **35**, 70). — Prismen (aus Petroläther). F: 92,4° (korr.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol. Zersetzt sich beim Stehen unter Bildung einer roten gummiartigen Masse. Wird beim Erhitzen mit Wasser oder bei der Einw. von verd. Mineralsäuren zersetzt.

Methyläther $C_{18}H_{16}O_2 = OC_4H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt die durch eine Kältemischung gekühlte Lösung von Diphenyl-α-furyl-carbinol in Methyljodid mit fein gepulvertem Ätzkali, läßt die Temperatur allmählich bis zum Siedepunkt steigen und erwärmt schließlich bis zur Beendigung der Reaktion im Wasserbade (H., MCN., P., *Am.* **35**, 71). — Öl. Kp_{26}: 206—207°. D^{20}: 1,1195. Ist gegen Mineralsäuren sehr empfindlich.

2-[α-Oxy-benzhydryl]-thiophen, Diphenyl-α-thienyl-carbinol $C_{17}H_{14}OS$ =

HC——CH
HC·S·C·C(C₆H₅)₂·OH

B. Durch Einw. von α-Thienylmagnesiumjodid (Syst. No. 2665) auf Benzophenon in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (THOMAS, *C. r.* **146**, 644; *Bl.* [4] **5**, 734). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Schwer löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft und am Licht dunkelrotviolett. Die Lösungen in konz. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Milchsäure sind intensiv gelb; die Gelbfärbung verschwindet beim Verdünnen, erscheint aber beim Erhitzen der verd. Lösung wieder.

4. β-Oxy-α.γ-diphenyl-β-[α-furyl]-propan, Dibenzyl-α-furyl-carbinol

$C_{19}H_{18}O_2$ = HC——CH / HC·O·C·C(CH₂·C₆H₅)₂·OH. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Brenzschleimsäureäthylester in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd.

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

Essigsäure (HALE, McNALLY, PATER, *Am.* 35, 73). — Nadeln (aus Ligroin). F: 82,7° (korr.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Salzsäure.

Methyläther $C_{20}H_{20}O_2 = OC_4H_3 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von festem Ätzkali in ein Gemisch von Dibenzyl-α-furyl-carbinol und Methyljodid (H., McN., P., *Am.* 35, 74). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61,2° (korr.). Sehr leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich in warmem Alkohol.

5. 3-Oxy-2-tert.-butyl-4.5-diphenyl-furan $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} \cdot O \cdot \overset{\|}{C} \cdot C(CH_3)_3 \end{matrix}$.

Acetylderivat $C_{22}H_{22}O_3 = OC_4[C(CH_3)_3](C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen von β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol (Bd. VII, S. 821) mit Essigsäureanhydrid, das einige Tropfen konz. Schwefelsäure enthält (JAPP, MAITLAND, *Soc.* 85, 1504). — Weiße, am Licht sich gelb färbende Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°.

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. 3-Oxy-brasan[1]) $C_{16}H_{10}O_2$, Formel I. *B.* Beim Kochen des 3-Methoxy-brasanchinons (Formel II) mit Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* 41, 2375). — Fast weiße Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 255°. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert bläulich; Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung grün. Ziemlich schwer löslich in Natronlauge; die Lösung ist farblos und fluoresciert blau. — Wird durch energisches Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali in 3-Methoxy-brasan (s. u.) übergeführt. Gibt bei der Destillation über Zinkstaub Brasan (S. 84).

I. [Strukturformel: ·OH] II. [Strukturformel: O, O, ·O·CH₃]

3-Methoxy-brasan $C_{17}H_{12}O_2 = OC_{16}H_9 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch energisches Behandeln von 3-Oxy-brasan mit Dimethylsulfat und Alkali (v. K., L., *B.* 41, 2376). — Blättchen (aus viel Alkohol). F: 205—206°; die zunächst rosenrote, grünlich fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure wird bald fuchsinrot und durch Eisenchlorid rotviolett.

3-Acetoxy-brasan $C_{18}H_{12}O_3 = OC_{16}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-brasan durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. K., L., *B.* 41, 2376). — Nadeln (aus ziemlich viel Alkohol). F: 196—197°. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach bläulich.

2. 9-Oxy-3.4-benzo-xanthen, 3.4-Benzo-xanthydrol $C_{17}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Benzo-xanthon (Syst. No. 2470) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge (WERNER, *B.* 34, 3303). — Krystallisiert aus Ligroin unter partieller Umwandlung in (nicht näher beschriebenen) Bis-[3.4-benzo-xanthyl-(9)]-äther (?). — Löst sich in Mineralsäuren mit intensiv braungelber Farbe unter Bildung von 3.4-Benzo-xanthyliumsalzen.

[Strukturformel: CH(OH), O]

3.4-Benzo-xanthyliumsalze, 3.4-Benzo-xanthoxoniumsalze $[C_{17}H_{11}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — **Perbromid.** *B.* Aus der bromwasserstoffsauren Lösung des 3.4-Benzo-xanthydrols mit Brom (WERNER, *B.* 34, 3303). Braune Flocken. — $[C_{17}H_{11}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Wird aus der salzsauren Lösung des 3.4-Benzo-xanthydrols durch Eisenchlorid quantitativ ausgefällt (W., *B.* 34, 3303). Rotbraun.

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***9-Oxy-9-phenyl-xanthen, 9-Phenyl-xanthydrol*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_4 \langle {}^{C(C_6H_5)(OH)}_{O} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus Xanthon (Syst. No. 2467) und Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode (BÜNZLY, DECKER, *B.* 37, 2933). — *Darst.:* ULLMANN, ENGI, *B.* 37, 2370; GOMBERG, CONE, *A.* 370, 153. — Prismen (aus Benzol + Ligroin).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.

F: 158° (U., E.), 158,5—159° (B., D.). Unzersetzt sublimierbar (B., D.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (B., D.). Löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, ziemlich löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe (U., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz; durch Wasser verschwindet die letztere, die Lösung aber bleibt klar und scheidet erst durch Alkalizusatz unverändertes Carbinol wieder aus (U., E.). Ferner löslich in konz. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure mit gelber Farbe und Fluorescenz; die Lösungen trüben sich erst bei starker Verdünnung (U., E.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure unter Zufügung eines Tropfens Platinchloridlösung entsteht 9-Phenyl-xanthen (S. 85) (U., E.). 9-Phenyl-xanthydrol liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid ein farbloses Chlorid $C_{19}H_{13}OCl$ (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 157), dem nach G., C., *A.* **370**, 146, 148 die Konstitution eines 9-Chlor-9-phenyl-xanthens $C_6H_4<\overset{CCl(C_6H_5)}{\underset{O}{}}>C_6H_4$ zuzuschreiben ist. Leitet man Chlorwasserstoff in eine Lösung von 9-Phenyl-xanthydrol in einem indifferentem Lösungsmittel, so erhält man ein rotes Chlorid $[C_{19}H_{13}O]Cl + HCl$ (G., C., *A.* **370**, 147, 154; vgl. B., D.); ebenso gibt 9-Phenyl-xanthydrol farbige Salze bei der Einw. von anderen Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Perchlorsäure (G., C., *A.* **370**, 151, 159); zur Konstitution der farbigen Salze vgl. die Angaben auf S. 117. Beim Erhitzen von 9-Phenyl-xanthydrol in Eisessig mit salzsaurem Anilin entsteht 9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-xanthen (Syst. No. 2640) (U., E.).

Farbloses Chlorid $C_{19}H_{13}OCl$. Konstitution s. o. — *B.* Beim Behandeln des in Benzol oder Petroläther suspendierten roten Chlorids $[C_{19}H_{13}O]Cl + HCl$ (s. u.) mit trockner Luft bei 50—60° (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 155). Aus dem 9-Phenyl-xanthydrol mit Acetylchlorid (G., C.). — Farblose Prismen mit $^1/_2$ Mol. Benzol (aus Benzol + Petroläther); farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 105—106°. Leicht löslich in Benzol und heißem Petroläther. Verändert sich an feuchter Luft. — Gibt mit absol. Alkohol 9-Phenyl-xanthydrol-äthyläther (s. u.). Liefert mit trocknem Chlorwasserstoff das rote Chlorid $[C_{19}H_{13}O]Cl + HCl$. Gibt in Benzol mit molekularem Silber unter Luftausschluß eine intensiv rote Lösung, die sich an der Luft unter Ausscheidung des Bis-[9-phenyl-xanthyl]-peroxyds (S. 140) entfärbt.

Farbige Salze, 9-Phenyl-xanthyliumsalze, 9-Phenyl-xanthoxoniumsalze $[C_{19}H_{13}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{19}H_{13}O]Cl + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Acetylchlorid versetzte Lösung von 9-Phenyl-xanthydrol in Chloroform (G., C., *A.* **370**, 154). Aus dem farblosen Chlorid (s. o.) mittels trocknen Chlorwasserstoffs (G., C., *A.* **370**, 158). Rote Prismen. Unlöslich in Benzol und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Chloroform. Wird durch Alkohol, Aceton oder Äther entfärbt. Verliert beim Erwärmen Chlorwasserstoff und schmilzt dann gegen 105°. Liefert beim Durchleiten von trockner Luft in indifferentem Lösungsmittel farbloses Chlorid. — Perchlorid $[C_{19}H_{13}O]Cl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des farblosen Chlorids in Tetrachlorkohlenstoff (G., C., *A.* **370**, 163). Orangerote Nadeln. Verliert leicht Chlor. — Chlorid-dibromid $[C_{19}H_{13}O]ClBr_2$. Orangegelbes Pulver (aus Petroläther). Sintert bei 146°; schmilzt bei 150° unter Bromentwicklung (G., C., *A.* **370**, 162). — Chloriddijodid $[C_{19}H_{13}O]ClI_2$. Braunroter krystallinischer Niederschlag (G., C., *A.* **370**, 163). — Perbromid $[C_{19}H_{13}O]Br_3$. Rote Schuppen. F: 168—170° (Zers.) (B., D.). — Jodid $[C_{19}H_{13}O]I$. Schwarze, grünschimmernde Nadeln. In Chloroform mit rotvioletter Farbe löslich (B., D.). — Perjodid $[C_{19}H_{13}O]I_3$. Schwarze Nadeln. In Chloroform und Eisessig mit tiefvioletter Farbe löslich (B., D.). — Perchlorat $[C_{19}H_{13}O]O \cdot ClO_3$. *B.* Aus 9-Phenyl-xanthydrol in Nitrobenzol mit Überchlorsäure oder aus dem farblosen Chlorid mit Silberperchlorat in Benzol + Nitrobenzol (G., C., *A.* **370**, 160). Gelbe Prismen (aus Aceton oder Nitrobenzol). F: 281° bis 282°. — Sulfat $[C_{19}H_{13}O]O \cdot SO_3H$. *B.* Aus 9-Phenyl-xanthydrol und der berechneten Menge Schwefelsäure in Äther (G., C., *A.* **370**, 159). Orangefarbige Krystalle. F: 175°. Wird von Wasser sofort zersetzt. — Golddoppelsalz. Gelbe Nadeln (B., D.). — Cadmiumbromiddoppelsalz. Rote Platten (B., D.). — $[C_{19}H_{13}O]Cl + HgCl_2$. Rote Prismen. Wird bei 220° dunkel und schmilzt bei 230—235° unter Zersetzung (B., D.); F: 248—250° (G., C., *A.* **370**, 162). — $[C_{19}H_{13}O]Cl + FeCl_3$. Rotbraune Schuppen. Beginnt bei 174° zu schmelzen (B., D.). F: 170° (G., C., *A.* **370**, 161).

9-Methoxy-9-phenyl-xanthen, 9-Phenyl-xanthydrol-methyläther $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)(O \cdot CH_3)}{\underset{O}{}}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 9-Phenyl-xanthydrol mit Methylalkohol (BÜNZLY, DECKER, *B.* **37**, 2934). — Farblose Nadeln. F: 96—97°. Liefert mit Säuren die 9-Phenyl-xanthyliumsalze.

9-Äthoxy-9-phenyl-xanthen, 9-Phenyl-xanthydrol-äthyläther $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5)}{\underset{O}{}}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Phenyl-xanthydrol mit absol. Alkohol (B., D., *B.* **37**, 2934). — Krystalle. F: 102—103°.

Bis-[9-phenyl-xanthyl]-peroxyd $C_{38}H_{26}O_4 = \left[O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C(C_6H_5)\cdot O-\right]_2$. *B.* Man schüttelt eine benzolische Lösung des farblosen Chlorids des 9-Phenyl-xanthydrols in geschlossenem Rohr mit molekularem Silber und läßt auf die erhaltene Lösung Luft einwirken (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 158). — Farblose Blättchen (aus Benzol). Beginnt bei 215° sich zu färben; F: 219° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Benzol.

3-Chlor-9-oxy-9-phenyl-xanthen, 3-Chlor-9-phenyl-xanthydrol $C_{19}H_{13}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-xanthon (Syst. No. 2467) und Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode (G., C., *A.* **370**, 183; **371**, 389). — Farblose Plättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 164°. Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung das farbige Chlorid $[C_9H_{12}OCl]Cl + HCl$ (s. u.).

Farbloses Chlorid $C_{19}H_{12}OCl_2$. Zur Konstitution vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol (S. 138). — *B.* Man leitet in eine mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung von 3-Chlor-9-phenyl-xanthydrol trocknen Chlorwasserstoff ein und dampft die Lösung ein (G., C., *A.* **370**, 184). Man leitet in eine mit Acetylchlorid versetzte Lösung von 3-Brom-9-phenyl-xanthydrol trocknen Chlorwasserstoff ein und verdampft das Lösungsmittel (G., C., *A.* **370**, 187). Beim Schütteln von farbigem oder farblosem Bromid des 3-Brom-9-phenyl-xanthydrols in Benzol mit Silberchlorid im geschlossenen Rohr (G., C., *A.* **370**, 188, 190). — Farblose Stäbchen (aus Petroläther). F: 151°.

Farbiges Chlorid, 3-Chlor-9-phenyl-xanthyliumchlorid, 3-Chlor-9-phenyl-xanthoxoniumchlorid $[C_{19}H_{12}OCl]Cl + HCl$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Aus dem farblosen Chlorid $C_9H_{12}OCl_2$ (s. o.) beim Überleiten von Chlorwasserstoff (G., C., *A.* **370**, 185). — Rote Krystalle. Verliert beim Stehen sehr schnell Chlorwasserstoff unter Bildung des farblosen Chlorids.

9-Oxy-9-[4-chlor-phenyl]-xanthen, 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthydrol $C_{19}H_{13}O_2Cl = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4Cl)(OH)\\O\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-magnesiumjodid und Xanthon (Syst. No. 2467) in Äther (G., C., *A.* **370**, 174). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 173°.

Farbloses Chlorid $C_{19}H_{12}OCl_2$. Zur Konstitution vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol (S. 138). — *B.* Beim Kochen des gelben Chlorids $[C_{19}H_{12}OCl]Cl + HCl$ (s. u.) mit Benzol (G., C., *A.* **370**, 175). — Farblose Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 104—105°. — Liefert mit absol. Alkohol 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthydrol-äthyläther (s. u.). Gibt beim Durchleiten von trockner Luft durch eine mit molekularem Silber versetzte benzolische Lösung Bis-[9-(4-chlor-phenyl)-xanthyl]-peroxyd (s. u.).

Farbige Salze, 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthyliumsalze, 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthoxoniumsalze $[C_{19}H_{12}OCl]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{19}H_{12}OCl]Cl + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Acetylchlorid versetzte Benzollösung des 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthydrols (G., C., *A.* **370**, 175). Reingelbe Nadeln. Gibt beim Kochen mit Benzol das farblose Chlorid $C_9H_{12}OCl_2$ (s. o.). — Chloriddibromid $[C_{19}H_{12}OCl]ClBr_2$. Orangerotes Pulver. Beginnt bei etwa 155° zu sintern; F: 166° (Zers.) (G., C., *A.* **370**, 178). — $[C_{19}H_{12}OCl]Cl + ZnCl_2$. Orangegelbes Pulver (G., C., *A.* **370**, 178). — $[C_{19}H_{12}OCl]Cl + FeCl_3$. Krystalle. Sintert bei etwa 205°. F: 209—210° (G., C., *A.* **370**, 177).

9-Äthoxy-9-[4-chlor-phenyl]-xanthen, 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthydrol-äthyläther $C_{21}H_{17}O_2Cl = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4Cl)(O\cdot C_2H_5)\\O\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus dem farblosen Chlorid des 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthydrols mit absol. Alkohol (G., C., *A.* **370**, 175) — Farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 120—121°.

Bis-[9-(4-chlor-phenyl)-xanthyl]-peroxyd $C_{38}H_{24}O_4Cl_2 = \left[O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C(C_6H_4Cl)\cdot O-\right]_2$. *B.* Beim Durchleiten von trockner Luft durch eine mit molekularem Silber versetzte Benzollösung des farblosen Chlorids des 9-[4-Chlor-phenyl]-xanthydrols (G., C., *A.* **370**, 176). — Prismen mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol). F: 213°.

3-Brom-9-oxy-9-phenyl-xanthen, 3-Brom-9-phenyl-xanthydrol $C_{19}H_{13}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-xanthon (Syst. No. 2467) und Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode (G., C., *A.* **370**, 186). — Farblose Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: 145°. — Die mit Acetylchlorid versetzte Benzollösung gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff ein unbeständiges Öl, das beim Wegkochen des Benzols das farblose Chlorid des 3-Chlor-9-phenyl-xanthydrols (s. o.) liefert. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die mit Acetylbromid versetzte benzolische Lösung entsteht das farbige Bromid $[C_{19}H_{12}OBr]Br + HBr$ (S. 141).

Farbloses Bromid $C_{9}H_{12}OBr_{2}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol (S. 138). — *B.* Aus dem farbigen Bromid (s. u.) in Benzol beim Durchleiten von trockner Luft (G., C., *A.* **370**, 189). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 155°. Löst sich in Benzol mit starker Färbung. Beim Schütteln mit Silberchlorid in Benzol entsteht das farblose Chlorid des 3-Chlor-9-phenyl-xanthydrols (S. 140).

Farbiges Bromid, 3-Brom-9-phenyl-xanthyliumbromid, 3-Brom-9-phenyl-xanthoxoniumbromid $[C_{19}H_{12}OBr]Br + HBr$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Man versetzt 3-Brom-9-phenyl-xanthydrol in Benzol mit Acetylbromid und leitet in das Gemisch Bromwasserstoff ein (G., C., *A.* **370**, 188). — Rote, bläulich glänzende Prismen. Liefert in Benzol beim Durchleiten von trockner Luft das farblose Bromid $C_{19}H_{12}OBr_{2}$. Gibt beim Schütteln mit Silberchlorid in Benzol das farblose Chlorid des 3-Chlor-9-phenyl-xanthydrols (S. 140).

9-Oxy-9-[4-brom-phenyl]-xanthen, 9-[4-Brom-phenyl]-xanthydrol $C_{19}H_{13}O_{2}Br = C_{6}H_{4}<\frac{C(C_{6}H_{4}Br)(OH)}{O}>C_{6}H_{4}$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-magnesiumbromid und Xanthon (Syst. No. 2467) nach der GRIGNARDschen Methode (G., C., *A.* **370**, 178). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 183°. — Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung das farbige Chlorid $[C_{19}H_{12}OBr]Cl + HCl$ (s. u.).

Farbloses Chlorid $C_{19}H_{12}OClBr$. Zur Konstitution vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol (S. 138). — *B.* Beim Kochen des farbigen Chlorids $[C_{19}H_{12}OBr]Cl + HCl$ (s. u.) mit Benzol (G., C., *A.* **370**, 180). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 118—119°.

Farbige Salze, 9-[4-Brom-phenyl]-xanthyliumsalze, 9-[4-Brom-phenyl]-xanthoxoniumsalze $[C_{19}H_{12}OBr]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{19}H_{12}OBr]Cl + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung von 9-[4-Brom-phenyl]-xanthydrol (s. o.) (G., C., *A.* **370**, 180). Orangerote Krystalle. Gibt beim Kochen mit Benzol das farblose Chlorid $C_{19}H_{12}OClBr$. — Perchlorat $[C_{19}H_{12}OBr]O \cdot ClO_{3}$. Orangefarbiges Krystallpulver. Beginnt bei etwa 295° zu sintern (G., C., *A.* **370**, 181).

Bis-[9-(4-brom-phenyl)-xanthyl]-peroxyd $C_{38}H_{24}O_{4}Br_{2} = \left[O<\frac{C_{6}H_{4}}{C_{6}H_{4}}>C(C_{6}H_{4}Br)\cdot O-\right]_{2}$. *B.* Beim Durchleiten von trockner Luft durch eine mit molekularem Silber versetzte Lösung von farblosem Chlorid $C_{19}H_{12}OClBr$ (s. o.) (G., C., *A.* **370**, 181). — Tafeln mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol). F: 210—211° (Zers.).

9-Oxy-9-phenyl-thioxanthen, 9-Phenyl-thioxanthydrol $C_{19}H_{14}OS = C_{6}H_{4}<\frac{C(C_{6}H_{5})(OH)}{S}>C_{6}H_{4}$. *B.* Aus Thioxanthon (Syst. No. 2467) und Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode (BÜNZLY, DECKER, WITTMANN, *B.* **37**, 2937). — Drusen (aus Benzol + Petroläther). F: 105—106°. Unzersetzt sublimierbar. Leichter löslich als 9-Phenyl-xanthydrol. In Eisessig mit roter Farbe löslich, die auf Zusatz von Mineralsäure gelber und dunkler wird. Beim Kochen mit Alkohol entsteht der (nicht näher beschriebene) Äthyläther (F: 76—77°).

9-Phenyl-thioxanthyliumsalze, 9-Phenyl-thioxanthoxoniumsalze $[C_{19}H_{13}S]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Perbromid. Rote Nadeln. Schmilzt bei etwa 180° (B., D., W., *B.* **37**, 2938). — Cadmiumbromiddoppelsalz. Dunkelrote Nadeln (B., D., W.). — Quecksilberchloriddoppelsalz. Dunkelrote Prismen (B., D., W.). — $[C_{19}H_{13}S]Cl + FeCl_{3}$. Dunkelrote Nadeln. F: 169° (B., D., W.).

2. ***2-Oxy-2-phenyl-5.6-benzo-[1.2-chromen]***[1], ***2-Phenyl-[naphtho-1'.2':5.6-pyranol-(2)]***[2] $C_{19}H_{14}O_{2}$, Formel I, vielleicht auch ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-propylen***, Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 2-Phenyl-naphtho-1'.2':5.6-pyryliumsalze (s. u.) anzusehen. Vgl. S. 116.

I. (Naphthalinring mit CH=CH und —O—C(C_6H_5)·OH)   II. (Naphthalinring mit ·CH:CH·CO·C_6H_5 und ·OH)

2-Phenyl-naphtho-1'.2':5.6-pyryliumsalze, Phenylnaphthopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{13}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{19}H_{13}O]Cl$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) und Acetophenon in Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 42). — $[C_{19}H_{13}O]Cl + FeCl_{3}$. Dunkelgelbe

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Nädelchen. F: 187,5° (korr.). Sehr wenig löslich in Eisessig. Luftbeständig. Färbt sich am Licht orange. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb mit hellgrüner Fluorescenz.

3. ***2-Oxy-2-phenyl-3.4-benzo-[1.2-chromen]***[1], ***2-Phenyl-3.4; 5.6-dibenzo-pyranol-(2)*** $C_{19}H_{14}O_2$, Formel I, vielleicht auch ***2-[2-Oxy-phenyl]-benzophenon***, Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 2-Phenyl-3.4;5.6-dibenzo-pyryliumsalze (s. u.) anzusehen. Vgl. S. 116.

I. [Strukturformel: $C(C_6H_5)\cdot OH$, O] II. [Strukturformel: $CO\cdot C_6H_5$, OH] [1]

2-Phenyl-3.4;5.6-dibenzo-pyryliumsalze, Phenyldibenzopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{13}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{19}H_{13}O]Cl$. *B.* Man behandelt das Lacton der 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) $\begin{matrix}C_6H_4-CO\\ | \quad\quad |\\ C_6H_4-O\end{matrix}$ (Syst. No. 2467) in Benzol mit äther. Phenylmagnesiumbromid und schüttelt nach Abdampfen des Benzols und Äthers mit rauchender Salzsäure (DECKER, FELSER, *B.* **41**, 3756). — Die Lösung in Salzsäure ist gelb ohne Fluorescenz; die Lösung entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Ausscheidung der Pseudobase als farblose, bald krystallinisch werdende Emulsion. — $[C_{19}H_{13}O]Cl + FeCl_3$. Citronengelbe Blätter (aus heißem Eisessig). F: 163°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***1-Oxy-1.3-diphenyl-phthalan*** bezw. ***2-Benzoyl-diphenylcarbinol*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\C(OH)(C_6H_5)\end{matrix}>O$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\cdot C_6H_5\\CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$[2]). *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf überschüssiges 3-Phenyl-phthalid (Syst. No. 2467); die Zerlegung des Reaktionsproduktes erfolgt durch Aufgießen auf Eis und Zufügung der gerade notwendigen Menge Salzsäure (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1348; *Bl.* [3] **35**, 1126). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Verliert mit der größten Leichtigkeit 1 Mol. Wasser unter Bildung von 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan (S. 87). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1.2-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol (Bd. VI, S. 1047).

2. ***2-[α-Oxy-benzyl]-xanthen*** $C_{20}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Benzoyl-xanthen (Syst. No. 2471) mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (HELLER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1326). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure tritt vorübergehend Violett-, dann Rotfärbung ein; schließlich ist die Lösung gelblichrot und fluoresciert intensiv violettgrün. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 2-Benzyl-xanthen (S. 85).

[Strukturformel: CH_2, O, $\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$]

3. ***9-Oxy-9-benzyl-xanthen, 9-Benzyl-xanthydrol*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\\O\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Entsteht in guter Ausbeute, wenn man äther. Benzylmagnesiumchloridlösung auf Xanthon (Syst. No. 2467) in Benzol einwirken läßt, nach dem Eindampfen nicht über 105° erhitzt, mit wenig Eis zersetzt, den krystallinischen Niederschlag mit Petroläther extrahiert und das beim Verdunsten dieses Solvens hinterbleibende Gemisch von viel 9-Benzyl-xanthydrol und wenig 9-Benzal-xanthen (S. 87) mit 5—6 Tln. Petroläther auskocht, wobei das 9-Benzal-xanthen in Lösung geht (DECKER, *B.* **38**, 2504). — Nadeln. F: 152° (BERGMANN, FUJISE, *A.* **480** [1930], 196; vgl. D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Ligroin und Petroläther (D.). Löst sich in Mineralsäuren mit der Orangefarbe der 9-Benzyl-xanthyliumsalze (D.).

9-Benzyl-xanthyliumsalze, 9-Benzyl-xanthoxoniumsalze $[C_{20}H_{15}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Quecksilberchloriddoppelsalz. Orangefarbene Nadeln. F: 144—146° (D.). — $[C_{20}H_{15}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Aus der Lösung des 9-Benzyl-xanthydrols in konz. Salzsäure und viel überschüssigem krystallisiertem Eisenchlorid (D.). Braungelbe Krystalle (aus chlorwasserstoffhaltigem Eisessig). Schmilzt bei 148—150° unter Zersetzung, färbt sich aber schon einige Grade tiefer schwarz. Leicht löslich in Aceton; aus dieser Lösung fällt Wasser hauptsächlich 9-Benzal-xanthen.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Thèse [Nancy 1910] von VALLETTE, S. 8, 60 und die Arbeit von PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 343, 344 Anm.

9-Oxy-9-benzyl-thioxanthen, 9-Benzyl-thioxanthydrol $C_{20}H_{16}OS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{S}>C_6H_4$. *B.* Neben 9-Benzal-thioxanthen (S. 87), bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Thioxanthon (Syst. No. 2467) unterhalb 108°; man trennt vom schwer löslichen Benzalthioxanthen durch Auskochen mit Petroläther (D., *B.* **38**, 2508). — Nädelchen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol; ziemlich löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther; löslich in Säuren unter Übergang in die roten 9-Benzyl-thioxanthyliumsalze; die Lösungen in konz. Säuren fluorescieren stark gelbgrün. Geht beim Erwärmen auf 140° glatt in 9-Benzal-thioxanthen über.

9-Benzyl-thioxanthyliumsalze $[C_{20}H_{15}S]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Durch Lösen von 9-Benzal-thioxanthen oder 9-Benzyl-thioxanthydrol in Mineralsäuren (D., *B.* **38**, 2509). — $[C_{20}H_{15}S]Cl + HgCl_2$. Carminrotes krystallinisches Pulver; F: 148° bis 149° (unter Bräunung). — $[C_{20}H_{15}S]Cl + FeCl_3$. Zinnoberrote Blättchen; sintert bei 135°, ist aber erst bei 155° völlig geschmolzen.

4. ***9-Oxy-9-o-tolyl-xanthen, 9-o-Tolyl-xanthydrol*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)}{O}>C_6H_4$. *B.* Man löst das Doppelsalz $[C_{20}H_{15}O]Cl + FeCl_3$ (s. u.) in wenig Aceton und versetzt mit Wasser (Decker, v. Fellenberg, Dinner, *A.* **356**, 309). — Krystallisiert aus Benzol in Nädelchen mit $^1/_2$ Mol. Benzol, die bei 110° das Benzol verlieren. F: 150,5°.

9-o-Tolyl-xanthyliumsalze, 9-o-Tolyl-xanthoxoniumsalze $[C_{20}H_{15}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — $[C_{20}H_{15}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Man behandelt Xanthon (Syst. No. 2467) mit o-Tolyl-magnesiumbromid in Äther und Benzol, verdampft Äther und Benzol, löst den Rückstand in Eisessig, versetzt mit wenig HCl und fällt mit festem Eisenchlorid (De., v. F., Di.). Gelbbraune Nädelchen. F: 208—209°.

5. ***9-Oxy-9-p-tolyl-xanthen, 9-p-Tolyl-xanthydrol*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)}{O}>C_6H_4$. *B.* Aus p-Tolylmagnesiumjodid und Xanthon (Syst. No. 2467) in Äther (Gomberg, Cone, *A.* **370**, 164). — Plättchen (aus Benzol). F: 150°. Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung das farbige Chlorid $[C_{20}H_{15}O]Cl + HCl$ (s. u.).

Farbloses Chlorid $C_{20}H_{15}OCl$. Zur Konstitution vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol (S. 138). — *B.* Aus dem farbigen Chlorid $[C_{20}H_{15}O]Cl + HCl$ (s. u.) beim Kochen mit Benzol (G., C., *A.* **370**, 165). — Farblose Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 131°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Liefert mit molekularem Silber eine gefärbte Lösung, die sich unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs entfärbt und Bis-[9-p-tolyl-xanthyl]-peroxyd (s. u.) ausscheidet.

Farbige Salze, 9-p-Tolyl-xanthyliumsalze, 9-p-Tolyl-xanthoxoniumsalze $[C_{20}H_{15}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{20}H_{15}O]Cl + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 9-p-Tolyl-xanthydrol in Benzol und Acetylchlorid (C., G., *A.* **370**, 164). — Braungelbe Krystalle. Verliert leicht Chlorwasserstoff. Liefert in siedendem Benzol das farblose Chlorid $C_{20}H_{15}OCl$ (s. o.). — Chloriddibromid $[C_{20}H_{15}O]ClBr_2$. Bräunlichgelbes amorphes Pulver (aus Tetrachlorkohlenstoff) (G., C., *A.* **370**, 167). — Perchlorat $[C_{20}H_{15}O]\cdot O\cdot ClO_3$. Messinggelbe Nadeln. F: 239° (G., C., *A.* **370**, 166). — $[C_{20}H_{15}O]Cl + ZnCl_2$. Braungelbe Nadeln (aus Essigester). Beginnt bei etwa 233° zu sintern; F: 240—247° (Zers.) (G., C., *A.* **370**, 166). — $[C_{20}H_{15}O]Cl + FeCl_3$. Gelbbraune Krystalle (aus Essigester). Beginnt bei 205° zu sintern; F: 211° (G., C., *A.* **370**, 166).

Bis-[9-p-tolyl-xanthyl]-peroxyd $C_{40}H_{30}O_4 = \left[O<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O-\right]_2$. *B.* Man schüttelt eine benzolische Lösung des farblosen Chlorids $C_{20}H_{15}OCl$ (s. o.) mit molekularem Silber und läßt auf die erhaltene Lösung Luft einwirken (G., C., *A.* **370**, 166). — Prismen (aus Benzol). Wird bei 207° braun. F: 212°.

3. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***2-Oxy-2.4-diphenyl-chroman***[1]), ***2.4-Diphenyl-dihydrobenzopyranol-(2)*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}{O\text{———}C(C_6H_5)\cdot OH}$. Das von Houben, *B.* **37**, 496 als Diphenyl-[2-oxy-styryl]-carbinol (Bd. VI, S. 1050) beschriebene Produkt ist von Löwenbein, Pongrácz, Spiess, *B.* **57** [1924], 1519, 1524 als 2-Oxy-2.4-diphenyl-chroman erkannt worden.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.

2. *7-Oxy-2.4-diphenyl-chroman*[1]), *7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyrandihydrid* $C_{21}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (S. 170) in 90%iger Essigsäure mit Zinkstaub, bis die fast wasserhell gewordene Lösung auch beim Stehen an der Luft sich nicht mehr färbt (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2384). — Weißes, amorphes, stark elektrisches Pulver. Färbt sich bei 142° intensiv rot und sintert von 150° an mehr und mehr. Leicht löslich in organischen Solvenzien. Wird aus seinen Lösungen in Laugen durch Kohlensäure ausgefällt. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nicht.

Acetylderivat $C_{23}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}{O\text{———}CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von 7-Oxy-2.4-diphenyl-chroman mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkstaub (B., v. S., *B.* **34**, 2385). — Schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag. F: 112—115°. Leicht löslich in organischen Solvenzien, unlöslich in verd. Laugen und in Wasser. Fluoresciert nicht in konz. Schwefelsäure.

12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. *5-Oxy-2.3-diphenyl-cumaron*[2]) $C_{20}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* 20 g Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und 31 g Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) werden zusammengeschmolzen und mit 80 g 73%iger Schwefelsäure 20 Minuten auf 120—150° erhitzt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1041). — Farblose Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 158—160°.

Acetylderivat $C_{22}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{O}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Oxy-2.3-diphenyl-cumaron mit Essigsäureanhydrid (J., M., *Soc.* **75**, 1042). — Blätter (aus Alkohol). F: 137°.

2. *4 oder 6-Oxy-2.3-diphenyl-cumaron*[2]) $C_{20}H_{14}O_2$, Formel I oder II. *B.* 40 g Benzoin und 62 g Resorcin werden zusammengeschmolzen und mit 160 g 73%iger Schwefelsäure 15 Minuten auf 120—130° erhitzt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1039). — Weiße Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 117,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkohol zeigt violette Fluorescenz.

Acetylderivat $C_{22}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{O}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des 4 oder 6-Oxy-2.3-diphenyl-cumarons mit Essigsäureanhydrid (J., M., *Soc.* **75**, 1040). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°.

2. 2-Oxy-2.3-diphenyl-[1.2-chromen][3]), 2.3-Diphenyl-benzopyranol-(2)

$C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C\cdot C_6H_5}{O\text{—}C(C_6H_5)\cdot OH}$, vielleicht auch **Salicylaldesoxybenzoin** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5}{OH}$ (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 2.3-Diphenyl-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen (vgl. DECKER, BECKER, *B.* **55** [1922], 377, sowie die Angaben auf S. 116). — *B.* Beim Eintropfen der konzentrierten warmen Eisessiglösung des Eisenchloriddoppelsalzes des 2.3-Diphenyl-benzopyryliumchlorids in viel Wasser (D., v. FELLENBERG, *A.* **364**, 35). — Farblose Nädelchen. F: 121—122° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser. Läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Wird beim Kochen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol veräthert.

2.3-Diphenyl-benzopyryliumsalze, 2.3-Diphenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{21}H_{15}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 117. — Chlorid $[C_{21}H_{15}O]Cl + HCl$. *B.* Man kondensiert Salicylaldehyd mit Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) in Eisessig mittels

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[3]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Chlorwasserstoffs und leitet in die mit etwas Acetylchlorid und Benzol versetzte Lösung weiter Chlorwasserstoff ein (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 197). Gelbe Nadeln. Verliert in Benzol beim Durchleiten von Luft Chlorwasserstoff. — $[C_{21}H_{15}O]Cl + FeCl_3$. *B.* Man kondensiert Desoxybenzoin mit Salicylaldehyd mittels Chlorwasserstoffs und versetzt die salzsaure Lösung des entstandenen Chlorids mit Eisenchlorid (D., v. F., *A.* **364**, 34). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 123—124° (korr.). Sehr beständig.

3. 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-[1.4-chromen][1], **7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyran, 7-Oxy-4-benzyl-flaven**[2] $C_{22}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.

HO·C_6H_3<(CH($CH_2·C_6H_5$)—CH=C·C_6H_5—O)

Acetylderivat $C_{24}H_{20}O_3 = CH_3·CO·O·C_6H_3$<(CH($CH_2·C_6H_5$)—CH=C·$C_6H_5$—O). *B.* Beim Kochen von Anhydro-[7-acetoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] (S. 172) mit Zinkstaub und einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Rückfluß (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **35**, 1525). — Weiße Flocken, die nicht krystallisieren. Unlöslich in Ligroin und Wasser, sonst leicht löslich. Beginnt bei 60° zu sintern.

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. 10-Oxy-cöroxen[3], **Cöroxenol** $C_{20}H_{12}O_2$, Formel I, ist desmotrop mit 10-Oxo-cöroxan, Cöroxon (Formel II), Syst. No. 2472.

Acetylderivat $C_{22}H_{14}O_3$, Formel III. *B.* Bei der Reduktion des Cöroxonols (Syst. No. 2519) oder der Cöroxoniumsalze (s. bei Cöroxonol) in Gegenwart von Acetanhydrid

I. (C·OH, C, O) II. (CO, HC, O) III. (C·O·CO·CH_3, C, O)

(DECKER, FERRARIO, *A.* **348**, 226). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 212°. Unlöslich in Alkalien. Die Lösungen in organischen Solvenzien fluorescieren gelb. — Oxydiert sich nicht an der Luft. Wird beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge allmählich zu Cöroxenol verseift.

10-Oxy-cörthien[3], **Cörthienol** $C_{20}H_{12}OS$, Formel IV, ist desmotrop mit 10-Oxo-cörthian, Cörthion (Formel V), Syst. No. 2472.

IV. (C·OH, C, S) V. (CO, HC, S)

2. 9-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol, [Dinaphtho-2′.1′:2.3;1″.2″:5.6-pyranol-(4)][4] $C_{21}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Chloroform und Natronlauge auf β-Naphthol (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 151; vgl. FOSSE, *Bl.* [3] **27**, 502; *A. ch.* [8] **2**, 264). Durch Reduktion von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthon (Syst. No. 2473) mit Natriumamalgam in siedendem Essigester (F., *A. ch.* [8] **2**, 268). Durch Verreiben von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthylium-bromid (S. 147) mit alkoh. Kali (F., *C. r.* **133**, 880; *Bl.* [3] **27**, 506; *A. ch.* [8] **2**, 267). Vgl. ferner die bei 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumsalzen angeführten Bildungen. — Farblose Nadeln (aus Äther), die sich an der Luft oberflächlich röten; F: 145° (F., *Bl.* [3] **27**, 505, 521; *A. ch.* [8] **2**, 265). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol (ROU., *A. ch.* [5] **28**, 156), löslich in siedendem Äther (F., *A. ch.* [8] **2**, 271). — 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol löst sich in Säuren, auch in Essigsäure, mit roter Farbe unter

($C_{10}H_6$<(CH(OH), O)>$C_{10}H_6$)

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Zur Bezifferung des Cöroxens und Cörthiens vgl. S. 89.

[4]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 1—3.

Bildung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumsalzen $[C_{21}H_{13}O]Ac$ (s. u.); eine solche Lösung wirkt zersetzend auf Kaliumjodid, wird durch Erhitzen mit etwas Zinkstaub entfärbt unter Entstehung von Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl] (Syst. No. 2688) und liefert beim Kochen mit Alkohol Acetaldehyd und 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (S. 90): (F., *C. r.* **133**, 880; **135**, 530; **136**, 379; **139**, 600; *A. ch.* [8] **2**, 235, 289). Zum Salzbildungsvermögen des 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthydrols vgl. ferner: F., *C. r.* **148**, 1604; *Bl.* [4] **5**, 787 ff., 827. Beim Eintröpfeln von Brom in die Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol in Schwefelkohlenstoff entsteht das Perbromid $[C_{21}H_{13}O]Br_3$ (S. 147) (F., *C. r.* **134**, 178; *Bl.* [3] **27**, 518; *A. ch.* [8] **2**, 308). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entstehen das Perjodid $[C_{21}H_{13}O]I_3$ (S. 147) und 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (F., *C. r.* **135**, 39; *Bl.* [3] **27**, 519; *A. ch.* [8] **2**, 272, 310). 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid gibt in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff das Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl]-sulfid $\left[O{<}{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}{>}CH\right]_2S$ (S. 148) (F., *C. r.* **148**, 1608; *Bl.* [4] **5**, 796). Einw. von HNO_3: ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 175. Verreibt man 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumbromid (S. 147) mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak und erwärmt dann im Wasserbade, so bildet sich Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl]-amin $[O(C_{10}H_6)_2CH]_2NH$ (Syst. No. 2640) (F., *A. ch.* [8] **2**, 312). 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid liefert mit Methylalkohol oder Äthylalkohol in der Kälte die entsprechenden Alkyläther des Dibenzoxanthydrols (S. 148) (BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 547; *G.* **35** II, 47); mit siedendem Äthylalkohol entsteht 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (F., *C. r.* **133**, 102, 237; *Bl.* [3] **27**, 515; B., M.; vgl. R., *A. ch.* [5] **28**, 171). Erhitzt man äquimolekulare Mengen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol und Xanthydrol (S. 129) in essigsaurer Lösung, so entsteht 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen, während sich das Xanthydrol zu Xanthon (Syst. No. 2467) oxydiert (F., *C. r.* **135**, 40). 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol reagiert mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von [1.2;7-8-Dibenzo-xanthyl]-essigsäure $O(C_{10}H_6)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2586); analog verläuft die Reaktion mit anderen Säureanhydriden (F., *C. r.* **134**, 664; *Bl.* [3] **27**, 505; vgl. *C. r.* **143**, 59; *A. ch.* [9] **13** [1920], 91). Reagiert mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Bd. III, S. 632) beim Erwärmen unter Bildung von α-[1.2;7.8-Dibenzo-xanthyl]-acetessigester $O(C_{10}H_6)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2619); analog reagieren andere Verbindungen mit sauren Methylengruppen (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **143**, 239; F., *Bl.* [3] **35**, 1007; [4] **3**, 1076). 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid reagiert mit Natriumphenolat unter Bildung von 9-[4-Oxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen (S. 151) (F., *C. r.* **137**, 859); ähnlich verläuft die Reaktion mit anderen Phenolen (F., *C. r.* **137**, 860; **138**, 284; F., ROBYN, *C. r.* **140**, 1539). Bei der Einw. von Anilin auf 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumbromid entsteht 9-Anilino-1.2;7.8-dibenzo-xanthen $O(C_{10}H_6)_2CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2640); analog verläuft die Reaktion mit o-, p-Toluidin und α-Naphthylamin; mit m-Toluidin entsteht Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl]-m-toluidin $[O(C_{10}H_6)_2CH]_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2640) (ROBYN, *C. r.* **140**, 1644). Mit Dimethylanilin erhält man 9-[4-Dimethylamino-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen $O(C_{10}H_6)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 2640) (F., *C. r.* **138**, 576).

1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumsalze, [Dinaphtho-2′.1′:2.3;1″.2″:5.6-pyrylium]-salze $[C_{21}H_{13}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117.

Chloride. *B.* Beim Eintröpfeln einer essigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlor in die siedende essigsaure Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (S. 90) (FOSSE, *C. r.* **133**, 102; *Bl.* [3] **27**, 513; *A. ch.* [8] **2**, 294; vgl. GOMBERG, CONE, *A.* **376** [1910], 201). Aus 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 169) oder Kochen mit konz. Salzsäure (F., *C. r.* **133**, 237; *Bl.* [3] **27**, 513; *A. ch.* [8] **2**, 293). Beim Kochen von Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl]-amin $[O(C_{10}H_6)_2CH]_2NH$ (Syst. No. 2640) mit Salzsäure (R., *A. ch.* [5] **28**, 186; vgl. F., *C. r.* **133**, 102; *Bl.* [3] **27**, 525; *A. ch.* [8] **2**, 317). Beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff in die mit Wasser gekühlte methylalkoholische Lösung von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) (BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 547; *G.* **35** II, 46). — $[C_{21}H_{13}O]Cl + HCl$. Dunkelrote Nadeln (G., C., *A.* **376** [1910], 196; vgl. R., *A. ch.* [5] **28**, 186; F., *C. r.* **133**, 102; *Bl.* [3] **27**, 525; *A. ch.* [8] **2**, 317; B., M.). F: 228—229° (Zers.); unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (G., C.). — $[C_{21}H_{13}O]Cl + HCl + 3H_2O$ (F., *C. r.* **133**, 237; *Bl.* [3] **27**, 514; *A. ch.* [8] **2**, 293; vgl. GOMBERG, CONE, *A.* **376** [1910], 196; ZIEGLER, OCHS, *B.* **55** [1922], 2258 Anm. 2). Dunkelrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Verändert sich bei längerem Liegen an der Luft; zersetzt sich erst oberhalb 100° (R., *A. ch.* [5] **28**, 170). Liefert beim Lösen in Eisessig das Salz $[C_{21}H_{13}O]Cl + C_2H_4O_2$ (s. u.) (R.; vgl. F., *Bl.* [4] **5**, 791). — $[C_{21}H_{13}O]Cl + C_2H_4O_2$ (R., *A. ch.* [5] **28**, 171; vgl. F., *Bl.* [4] **5**, 791). Krystalle (aus Eisessig) (F.).

Bromide. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine heiße Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (S. 90) in Bromoform (FOSSE, *C. r.* **133**, 101; *Bl.* [3] **27**, 511; *A. ch.* [8] **2**, 291; vgl. indessen GOMBERG, CONE, *A.* **376** [1910], 199). Beim Erhitzen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**,

161; vgl. FOSSE, *C. r.* **133**, 236; *Bl.* [3] **27**, 510; *A. ch.* [8] **2**, 289). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf eine heiße Lösung von 9-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen in Bromoform, neben 1-Brom-naphthol-(2) (F., *C. r.* **134**, 905; *Bl.* [3] **27**, 535; *A. ch.* [8] **2**, 340). Beim Kochen von Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl]-amin mit Bromwasserstoffsäure (R., *A. ch.* [5] **28**, 185; vgl. F., *C. r.* **133**, 102; *Bl.* [3] **27**, 523; *A. ch.* [8] **2**, 316). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf die heiße Lösung von Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl] $\left[O<\begin{smallmatrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{smallmatrix}>CH-\right]_2$ (Syst. No. 2688) in CS_2 (F., *C. r.* **136**, 381; *A. ch.* [8] **2**, 322). — $[C_{21}H_{13}O]Br + HBr$ (F., *C. r.* **133**, 102; *Bl.* [3] **27**, 523; *A. ch.* [8] **2**, 316; GOMBERG, CONE, *A.* **376** [1910], 198). Goldglänzende grünreflektierende Nadeln (aus Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich nicht beim Erwärmen auf 100° (R., *A. ch.* [5] **28**, 185). — $[C_{21}H_{13}O]Br + HBr + 3H_2O$ (F., *C. r.* **133**, 236; *Bl.* [3] **27**, 511; *A. ch.* [8] **2**, 289). Fuchsinfarbene, grünreflektierende Flitter (aus Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich schon beim Erhitzen unterhalb 100° unter Abgabe des Krystallwassers und Entwicklung von Bromwasserstoff (R., *A. ch.* [5] **28**, 162). Liefert beim Lösen in Eisessig das Salz $[C_{21}H_{13}O]Br + C_2H_4O_2$ (s. u.) (R.; vgl. F., *C. r.* **133**, 236; *Bl.* [3] **27**, 511; *A. ch.* [8] **2**, 289, 291). — $[C_{21}H_{13}O]Br + C_2H_4O_2$ (R., *A. ch.* [5] **28**, 163; vgl. F., *C. r.* **133**, 101; *Bl.* [3] **27**, 511, 512; *A. ch.* [8] **2**, 291; *Bl.* [4] **5**, 792). Rote grünreflektierende Prismen (aus Eisessig). Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 100° 1 Mol. Essigsäure ab und schmilzt dann bei 218—220° (F., *C. r.* **133**, 236; *Bl.* [3] **27**, 511). Leicht löslich in der Hitze in verdünnten, schwer in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren; die Lösung in Bromwasserstoffsäure scheidet nach dem Abkühlen das Salz $[C_{21}H_{13}O]Br + HBr + 3H_2O$ ab (F., *C. r.* **134**, 101). — Perbromid $[C_{21}H_{13}O]Br_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf die Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen in siedendem Chloroform (FOSSE, *Bl.* [3] **27**, 518; *A. ch.* [8] **2**, 308; vgl. GOMBERG, CONE, *A.* **376** [1910], 199) oder in heißer Essigsäure (F., *C. r.* **134**, 178). Beim Eintröpfeln von Brom in die Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol in Schwefelkohlenstoff (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 165; vgl. F., *C. r.* **134**, 178). Bei der Einw. von Brom auf die essigsaure Lösung des 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumbromids (s. o.) (R., *A. ch.* [5] **28**, 169; F., *C. r.* **134**, 178; *Bl.* [3] **27**, 508; *A. ch.* [8] **2**, 308). Carminroter krystallinischer Niederschlag (F.); orangefarbene rotreflektierende Blätter (R.). Zersetzt sich gegen 280°; unlöslich in Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in CS_2 (R.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (F., *C. r.* **134**, 178; *Bl.* [3] **27**, 519; *A. ch.* [8] **2**, 308).

Perjodid $[C_{21}H_{13}O]I_3$. *B.* Durch Einw. von Jod auf eine Lösung des 1.2;7.8-Dibenzoxanthens in heißem Benzol (F., *C. r.* **134**, 179; *Bl.* [3] **27**, 519; *A. ch.* [8] **2**, 310). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure auf 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (R., *A. ch.* [5] **28**, 172; vgl. F., *C. r.* **135**, 39; *Bl.* [3] **27**, 519; *A. ch.* [8] **2**, 272, 310) neben 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (F., *C. r.* **135**, 39; *A. ch.* [8] **2**, 272, 310). Durch Einw. von Kaliumjodid auf die Lösung des Sulfats (s. u.) in verd. Schwefelsäure neben Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl] (Syst. No. 2688) (FOSSE, BERTRAND, *C. r.* **139**, 601; F., *Bl.* [4] **5**, 789). — Rote Krystalle mit grünem Reflex (aus Toluol). Bei Einw. von viel siedendem Alkohol entsteht 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (F., *C. r.* **134**, 179; *Bl.* [3] **27**, 520; *A. ch.* [8] **2**, 311).

Sulfat $[C_{21}H_{13}O]O\cdot SO_3H + H_2SO_4$. *B.* Aus 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthydrol und Schwefelsäure von 66° Bé bei 100° (R., *A. ch.* [5] **28**, 174; vgl. F., *Bl.* [3] **27**, 520). Durch Eintragen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol oder Bis-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl]-äther (S. 148) in mäßig warme verdünnte Schwefelsäure (F., BERTRAND, *C. r.* **139**, 600; *Bl.* [4] **5**, 789). — Rote Krystalle mit wechselndem Wassergehalt (F., B., *C. r.* **139**, 600; *Bl.* [4] **5**, 789).

Pikrat $[C_{21}H_{13}O]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumsalzen und Pikrinsäure in essigsaurer Lösung (F., *C. r.* **148**, 1608; *Bl.* [4] **5**, 787, 794; vgl. *Bl.* [3] **27**, 508). — Rotviolette Krystalle. Schmilzt oberhalb 220° unter Zers.; explodiert durch Schlag (F., *C. r.* **148**, 1608; *Bl.* [4] **5**, 788).

Metalldoppelsalze. $[C_{21}H_{13}O]Br + CuBr_2$. Grüne Krystalle (FOSSE, LESAGE, *C. r.* **140**, 1403). — $[C_{21}H_{13}O]Cl + AuCl_3$. Mennigrotes mikrokrystallines Pulver (F., L., *C. r.* **140**, 1402). — $2[C_{21}H_{13}O]Cl + ZnCl_2$. Rote, goldgelb reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **141**, 626). — $4[C_{21}H_{13}O]Br + 3ZnBr_2$. Rote, grün reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **141**, 626). — $2[C_{21}H_{13}O]Br + CdBr_2$. Rote, grün reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **140**, 1403). — $[C_{21}H_{13}O]Br + HgBr_2$. Rote, goldgelb reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **140**, 1402). — $2[C_{21}H_{13}O]Br + SnBr_4$. Rote, goldgelb reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **141**, 626). — $[C_{21}H_{13}O]Cl + PbCl_2$. Rotviolette Krystalle (F., L., *C. r.* **141**, 625). — $[C_{21}H_{13}O]Br + AsBr_3$. Rote Krystalle (F., L., *C. r.* **141**, 626). — $[C_{21}H_{13}O]Br + SbBr_3$. Rote Krystalle (F., L., *C. r.* **141**, 626). — $3[C_{21}H_{13}O]Br + BiBr_3$. Lebhaft rotes Pulver (F., L., *C. r.* **141**, 626). — $2[C_{21}H_{13}O]Br + MnBr_2$. Rote, goldgelb reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **140**, 1403). — $[C_{21}H_{13}O]Cl + FeCl_3$. Orangefarbenes Pulver (F., L., *C. r.* **141**, 625). — $[C_{21}H_{13}O]Br + FeBr_3$. Rote, goldgelb reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **140**, 1403). — $2[C_{21}H_{13}O]Br + CoBr_2$. Rote, metallisch reflektierende Krystalle (F., L., *C. r.* **140**, 1403). — $2[C_{21}H_{13}O]Cl + PtCl_4$. Grüne, fuchsinähnliche Krystalle (F., L., *C. r.* **140**, 1402). — $2[C_{21}H_{13}O]Br + PtBr_4$. Rotes Pulver (F., L., *C. r.* **141**, 625).

9-Methoxy-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthydrol-methyläther, [Dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyranol-(4)]-methyläther $C_{22}H_{16}O_2$ = $C_{10}H_6<\frac{CH(O\cdot CH_3)}{O}>C_{10}H_6$. *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid (S. 146) bei Einw. von Methylalkohol in der Kälte (BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 547; *G.* **35** II, 47). Aus 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthydrol-äthyläther (s. u.), beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol (B., M., *R. A. L.* [5] **13** II, 549). — Schwach gelbliche Prismen (aus Methylalkohol). F: 178° (B., M., *R. A. L.* [5] **13** II, 547), 177—178° (B., M., *G.* **35** II, 47).

9-Äthoxy-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthydrol-äthyläther, [Dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyranol-(4)]-äthyläther $C_{23}H_{18}O_2$ = $C_{10}H_6<\frac{CH(O\cdot C_2H_5)}{O}>C_{10}H_6$. *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid bei Einw. von Äthylalkohol in der Kälte (BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 548; *G.* **35** II, 48). — Farblose, an der Luft sich etwas rötende Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (B., M., *R. A. L.* [5] **13** II, 548; *G.* **35** II, 49). Gibt mit H_2SO_4 eine Lösung mit gelbgrüner Fluorescenz (B., M., *G.* **35** II, 50). Geht beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthydrol-methyläther (s. o.) über (B., M., *R. A. L.* [5] **13** II, 549; *G.* **35** II, 51). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid [1.2; 7.8-Dibenzo-xanthyl]-essigsäure $O(C_{10}H_6)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2586) (B., M., *R. A. L.* [5] **13** II, 549; *G.* **35** II, 50; vgl. FOSSE, *A. ch.* [9] **13** [1920], 91). — Verbindung mit Pikrinsäure. Rot. F: 241° (B., M., *R. A. L.* [5] **13** II, 549; *G.* **35** II, 50).

Bis-[1.2; 7.8-dibenzo-xanthyl]-äther, Bis-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyryl]-äther $C_{42}H_{26}O_3$ = $\left(O<\frac{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}>CH\right)_2O$. *B.* Neben anderen Produkten aus β-Naphthol, Chloroform und Natronlauge (FOSSE, *A. ch.* [8] **2**, 280, 323). Bei längerem Schmelzen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) (F., *C. r.* **133**, 880; *Bl.* [3] **27**, 507; *A. ch.* [8] **2**, 280). Durch Einw. von siedendem Wasser auf 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid, -bromid oder -pikrat neben der korrespondierenden Säure (F., *Bl.* [4] **5**, 800, 827). — F: 250° (unter Schwärzung) (F., *C. r.* **133**, 880; *Bl.* [3] **27**, 507; *A. ch.* [8] **2**, 279). — Bildet bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäure oder mäßig warmer verdünnter Schwefelsäure die entsprechenden 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumsalze (F., *Bl.* [3] **27**, 507; *A. ch.* [8] **2**, 280; FOSSE, BERTRAND, *C. r.* **139**, 600; *Bl.* [4] **5**, 789). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid [1.2; 7.8-Dibenzo-xanthyl]-essigsäure (Syst. No. 2586) (F., *C. r.* **134**, 664; *Bl.* [3] **27**, 507; *A. ch.* [8] **2**, 280; vgl. *A. ch.* [9] **13** [1920], 91).

Bis-[1.2; 7.8-dibenzo-xanthyl]-sulfid, Bis-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyryl]-sulfid $C_{42}H_{26}O_2S$ = $\left(O<\frac{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}>CH\right)_2S$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die sauren Lösungen der 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthyliumsalze (FOSSE, *C. r.* **148**, 1608; *Bl.* [4] **5**, 796). — Weiße Krystalle (aus Benzol), die an der Luft rot werden; färbt sich gegen 230° und zersetzt sich gegen 275—280° (F., *Bl.* [4] **5**, 797). Wird durch siedende Halogenwasserstoffsäuren in das 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthyliumhalogenid und Schwefelwasserstoff gespalten (F., *C. r.* **148**, 1609; *Bl.* [4] **5**, 797).

3. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2$.

1. *4-Oxy-2.3.5-triphenyl-furan* $C_{22}H_{16}O_2$ = $\frac{HO\cdot C \text{——} C\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$.

4-Acetoxy-2.3.5-triphenyl-furan $C_{24}H_{18}O_3$ = $\frac{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C \text{——} C\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus dem α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° (Bd. VII, S. 835) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (THIELE, *B.* **31**, 1248). — Prismen (aus Alkohol). F: 135°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Fluorescenz.

2. *7-Oxy-2-phenyl-4-benzal-[1.4-chromen]* [1]), *7-Oxy-4-benzal-flaven* [2]) $C_{22}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol], S. 171.

HO·[C₆H₃]<C(:CH·C₆H₅)—CH / O——C·C₆H₅

[1]) Zur Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Zur Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

4. 7-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzal-[1.4-chromen][1]**), 7-Oxy-5-methyl-4-benzal-flaven**[2]) $C_{23}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu die auf S. 173 aufgeführten Derivate von Anhydro-[7-oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol.

14. Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_2$.

3-Oxy-2-phenyl-4.5; 6.7-dibenzo-cumaron[3]**), 4-Oxy-5-phenyl-2.3-diphenylen-furan, 4-Oxy-5-phenyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-furan]**[4]) $C_{22}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

Acetylderivat $C_{24}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C\text{——}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 20 g Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) mit 14 g Acetophenon, 130 ccm Essigsäureanhydrid und 50 Tropfen konz. Schwefelsäure auf 40—50° (JAPP, WOOD, *Soc.* 87, 712). — Nadeln (aus Benzol). F: 232°.

15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. 2-Oxy-2.3-diphenyl-5.6-benzo-[1.2-chromen][5]**), 2.3-Diphenyl-[naphtho-1'.2':5.6-pyranol-(2)]**[4]) $C_{25}H_{18}O_2$, Formel I, vielleicht auch **γ-Oxo-$\beta.\gamma$-diphenyl-α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-α-propylen**, Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 2.3-Diphenyl-naphtho-1'.2':5.6-pyryliumsalze (s. u.) anzusehen. Vgl. S. 116.

I. (Formel: ...CH=C·C_6H_5, ...O—C(C_6H_5)·OH) II. (Formel: ·CH:C(C_6H_5)·CO·C_6H_5, ·OH)

2.3-Diphenyl-naphtho-1'.2':5.6-pyryliumsalze, Diphenylnaphthopyroxoniumsalze $[C_{25}H_{17}O]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) und Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) in Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* 364, 43). — Pikrat $[C_{25}H_{17}O]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Sintert bei 145° unter Schwarzfärbung und schmilzt unscharf bei 161° unter Zersetzung. — Pikrat $[C_{25}H_{17}O]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkle Krystalle. F: 118° bis 120°. Schwer löslich. — $[C_{25}H_{17}O]Cl + FeCl_3$. Gelbe Nädelchen. F: 205—206°. Sehr wenig löslich in Eisessig. Beständig gegen Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

2. 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-phthalan bezw. **2-Benzoyl-triphenylcarbinol** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\C(C_6H_5)_2\end{matrix}>O$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$[6]). *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther auf Phthalsäure-dimethylester (Bd. IX,

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[4]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

[5]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

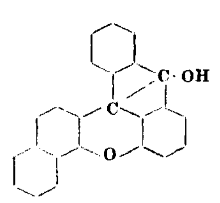
[6]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Thèse [Nancy 1910] von VALLETTE, S. 8, 60 und die Arbeit von PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 343, 344 Anm.

S. 797), 2-Benzoyl-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 748) oder 3.3-Diphenyl-phthalid $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2471) nach der GRIGNARDschen Methode (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 254; *Bl.* [3] **35**, 556). — Farblose Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 118° Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. — Geht bei der Einw. von Natriumamalgam in alkoh. Lösung in 2-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1058) über. Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure entsteht 1.1.3-Triphenyl-3-[4-dimethyl-amino-phenyl]-phthalan (Syst. No. 2640).

16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{14}O_2$.

1. ***10-Oxy-12.13-benzo-cöroxen*** [1], ***12.13-Benzo-cöroxenol*** [1], ***α-Benzocöroxenol*** $C_{24}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.



Acetylderivat $C_{26}H_{16}O_3 = OC_{24}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert die α-Benzocöroxoniumsalze $[C_{24}H_{13}O_2]Ac$ (Syst. No. 2522) in Eisessig mit Zinkstaub und erhitzt das durch Wasser aus der Lösung gefällte α-Benzocöroxenol mit Essigsäureanhydrid und 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf 140° (LAUBÉ, *B.* **39**, 2247). — Gelbe Flocken (aus Alkohol). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren stark. Leicht löslich in Alkalien mit roter Farbe.

2. ***10-Oxy-14.15-benzo-cöroxen*** [1], ***14.15-Benzo-cöroxenol*** [1], ***β-Benzo-cöroxenol*** $C_{24}H_{14}O_2$, Formel I, ist desmotrop mit 10-Oxo-14.15-benzo-cöroxan, β-Benzocöroxon (Formel II), Syst. No. 2473.

I. [C·OH, C, O] II. [CO, H, C, O]

Acetylderivat $C_{26}H_{16}O_3 = OC_{24}H_{13}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Benzocöroxenol (Syst. No. 2473) mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid (DECKER, LAUBÉ, *A.* **348**, 237; vgl. L., *B.* **39**, 2248). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 206° (D., L.). Löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser mit starker Fluorescenz (D., L.). Gibt bei längerem Kochen mit alkoh. Natronlauge β-Benzocöroxenol (D., L.).

17. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{27}H_{18}O_2$.

1. ***9-Oxy-9-phenyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 9-Phenyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthydrol, 4-Phenyl-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyranol-(4)]*** [2] $C_{27}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthen (S. 98) in Eisessig mit Bleidioxyd (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 168). Man fügt zu einer siedenden, etwas konz. Salzsäure enthaltenden, eisessigsauren Lösung von 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthen Braunstein, fällt die filtrierte Lösung mit festem Eisenchlorid und behandelt das Eisenchloriddoppelsalz (S. 151) mit wäßr. Aceton (WERNER, *B.* **34**, 3304; vgl. DISCHENDORFER, NESITKA, *M.* **50** [1928], 20, 28). — Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Eisessig). F: 265—268° (G., C.). — Beim Behandeln mit Acetylchlorid entsteht das farblose Chlorid $C_{27}H_{17}OCl$ (s. u.) (G., C.). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung entsteht das farbige Chlorid $[C_{27}H_{17}O]Cl + HCl$ (S. 151) (G., C.).

[$C(C_6H_5)(OH)$, O]

Salze. Zur Konstitution vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol, S. 138.

Farbloses Chlorid $C_{27}H_{17}OCl$. *B.* Aus dem farbigen Chlorid $[C_{27}H_{17}O]Cl + HCl$ (S. 151) in warmem Benzol beim Durchleiten von trockner Luft (G., C., *A.* **370**, 169). Aus 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol und Acetylchlorid (G., C.). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 274°. Schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther.

---

[1] Zur Bezifferung des Cöroxens und des Cöroxenols vgl. S. 89 und S. 145.

[2] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Farbige Salze, 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthyliumsalze, 9-Phenyl-1.2; 7.8-dibenzo-xanthoxoniumsalze $[C_{27}H_{17}O]Ac$. — Farbiges Chlorid $[C_{27}H_{17}O]Cl + HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung von 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol (G., C., *A.* **370**, 168). Dunkelrote Krystalle. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Verliert beim Erhitzen oder beim Einleiten von Luft in die benzolische Suspension Chlorwasserstoff unter Bildung des farblosen Chlorids (S. 150). Gibt bei der Einw. von Alkalien 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol. — Perbromid $[C_{27}H_{17}O]Br_3$. *B.* Durch Einleiten von Bromdämpfen in eine mit Bromwasserstoffsäure versetzte Lösung des 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrols in Eisessig (WERNER, *B.* **34**, 3306). Goldschimmernde Blättchen. Schwer löslich. — Perchlorat $[C_{27}H_{17}O]O \cdot ClO_3$. Dunkelrote Prismen (aus Nitrobenzol + Benzol). Schmilzt noch nicht bei 280°; wird durch Wasser langsam, schneller durch Alkohol zersetzt (G., C.). — Sulfat $[C_{27}H_{17}O]O \cdot SO_3H + {}^1/_2H_2SO_4$. Rote Nadeln. F: 145—150° (G., C.). — $[C_{27}H_{17}O]Cl + ZnCl_2$. Rote Nadeln (G., C.). — $[C_{27}H_{17}O]Cl + SnCl_4$. Intensiv gefärbte Krystalle (G., C.). — $[C_{27}H_{17}O]Cl + FeCl_3$. Orangefarbene, cantharidenglänzende Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aceton mit rotgelber Farbe (W.). Aus der Acetonlösung fällt Wasser 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol (W., vgl. D., N.). Durch Erwärmen mit Alkohol bildet sich der entsprechende Äthyläther (W.).

9-Äthoxy-9-phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol-äthyläther $C_{29}H_{22}O_2 = C_{10}H_6{<}^{C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5)}_{O}{>}C_{10}H_6$. *B.* Durch Erwärmen des Eisenchloriddoppelsalzes des 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-xanthyliumchlorids mit absol. Alkohol (WERNER, *B.* **34**, 3306). — Prismen (aus Benzol). F: 218—219°.

2. ***9-[2-Oxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-[2-Oxy-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran]***[1]) $C_{27}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und β-Naphthol in Eisessiglösung bei 190—200° (ROGOW, *B.* **33**, 3538). — Stäbchen (aus Eisessig). F: 208°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Äther, Benzol, heißem Ligroin und heißem Eisessig. Unlöslich in Natronlauge.

3. ***9-[4-Oxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-[4-Oxy-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran]***[1]) $C_{27}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid (S. 146) und Natriumphenolat (FOSSE, *C. r.* **137**, 859). Aus 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) und β-Naphthol in essigsaurer Lösung (ROGOW, *J. pr.* [2] **72**, 320) in Gegenwart von Chlorwasserstoff (F.). — Krystallisiert mit 1 Mol Alkohol (F.). Schmilzt alkoholfrei bei 207° (F.), 203—205° (korr.) (R.). Unlöslich in wäßr. Ätzalkalien, löslich in alkoh. Alkalilauge (F.; R.).

Methyläther $C_{28}H_{20}O_2 = C_{10}H_6{<}^{CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)}_{O}{>}C_{10}H_6$. *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und β-Naphthol in Eisessiglösung bei 190—200° (ROGOW, *B.* **33**, 3537). — Tafeln (aus Eisessig). F: 208° (R.), 207—208° (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 172). Ziemlich löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroin und heißem Äther; unlöslich in Natronlauge (R.). — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in siedendem Eisessig 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol (S. 173) (G., C.).

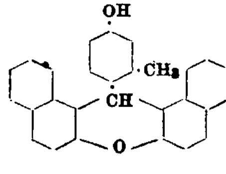
Acetylderivat $C_{29}H_{20}O_3 = C_{10}H_6{<}^{CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)}_{O}{>}C_{10}H_6$. *B.* Durch Acetylieren von 9-[4-Oxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen (s. o.) in Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ROGOW, *J. pr.* [2] **72**, 320). — F: 190—192,5° (korr.).

Benzoylderivat $C_{34}H_{22}O_3 = C_{10}H_6{<}^{CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)}_{O}{>}C_{10}H_6$. *B.* Durch Benzoylierung von 9-[4-Oxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen (s. o.) in Gegenwart von Natronlauge (R., *J. pr.* [2] **72**, 320). — Nadeln (aus Chloroform durch Petroläther). F: 273,5—274,5° (korr.). Löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Methylalkohol und heißem Aceton.

9-Chlor-9-[4-methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen $C_{28}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_6{<}^{CCl(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)}_{O}{>}C_{10}H_6$. Vgl. dazu die Salze des 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrols, S. 173.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

2. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{20}O_2$.



1. *9-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran]*[1]) $C_{28}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Kresolnatrium und 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid (S. 146) (FOSSE, *C. r.* **138**, 283). — F: 215°. Löslich in Benzol und alkoh. Alkalilauge, unlöslich in wäßr. Alkalilauge. Bildet mit je 1 Mol. Alkohol, Aceton und Eisessig krystallinische farblose Verbindungen, die sich bei 110° zersetzen.

2. *9-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran]*[1]) $C_{28}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Kresolnatrium und 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid (S. 146) (F., *C. r.* **138**, 283). — Krystalle. F: 232—233°. Unlöslich in wäßrigen, löslich in alkoholischen Alkalilaugen.

Acetylderivat $C_{30}H_{22}O_3 = C_{10}H_6 < \frac{CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]}{O} > C_{10}H_6$. *B.* Aus 9-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen und Essigsäureanhydrid (F., *C. r.* **138**, 283). — F: 240°. Unlöslich in kalter alkoh. Kalilauge.

3. *9-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 4-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyran]*[1]) $C_{28}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Kresolnatrium und 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumchlorid (FOSSE, *C. r.* **138**, 284). — F: 249—250°. Unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Alkalilauge.

Äthyläther $C_{30}H_{24}O_2 = C_{10}H_6 < \frac{CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5]}{O} > C_{10}H_6$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 9-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthens und Äthyljodid in alkoh. Lösung (F., *C. r.* **138**, 284). — F: 240—241°. Unlöslich in kalter alkoholischer Kalilauge.

Acetylderivat $C_{30}H_{22}O_3 = C_{10}H_6 < \frac{CH[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]}{O} > C_{10}H_6$. *B.* Aus 9-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen und Essigsäureanhydrid (F., *C. r.* **138**, 284). — F: 232—233°.

18. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$.

Oxy-Verbindungen $C_{32}H_{24}O_2$.

1. *1.1.3-Triphenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalan*[2]) $C_{32}H_{24}O_2 = C_6H_4 < \frac{C(C_6H_5)_2}{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)} > O$. *B.* Aus 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-phthalan (S. 149) und Phenol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 565). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 167°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol; unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Kalilauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

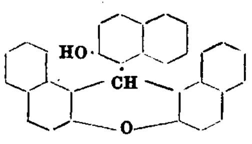
2. *9-[2-(α-Oxy-benzhydryl)-phenyl]-xanthen, 2-Xanthyl-triphenylcarbinol* $C_{32}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stündigem Erhitzen einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid, erhalten aus 1,2 g Magnesium und 9 g Brombenzol in 25 ccm Äther, mit 6 g 2-Xanthyl-benzoesäure-methylester (Syst. No. 2584) in 25 ccm Äther (ULLMANN, TSCHERNIAC, *B.* **38**, 4111). — Krystalle (aus Benzol). F: 196°. Leicht löslich in Äther, sehr wenig in Benzol, Eisessig und Alkohol in der Kälte, reichlich beim Erwärmen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb. Gibt mit siedendem Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure 10.10-Diphenyl-cöroxan (S. 102).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

[2]) Zur Formulierung als Benzofuranderivat vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 352, 383.

19. Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_2$.



9-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran][1]) $C_{31}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Chloroform auf β-Naphthol in Gegenwart von Alkali (FOSSE, *C. r.* **132**, 696; *Bl.* [3] **27**, 528; *A. ch.* [8] **2**, 258, 324; vgl. ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 188). Durch Einw. von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) auf β-Naphthol in Eisessig bei Gegenwart von viel Schwefelsäure und etwas Essigsäureanhydrid (F., *C. r.* **132**, 787; *Bl.* [3] **27**, 532; *A. ch.* [8] **2**, 332). Aus 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) und β-Naphthol in siedender Essigsäure (F., *A. ch.* [8] **2**, 276). Aus 1.2;7.8-Dibenzo-xanthylium-chlorid (S. 146) und β-Naphthol beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat (F., *C. r.* **137**, 860; *A. ch.* [8] **2**, 331). — Farblose Prismen (aus Aceton). F: 273°; leicht löslich in heißem Nitrobenzol, ziemlich in Aceton, sehr wenig löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in wäßr. Alkalien, löslich in alkoh. Alkalien (F., *C. r.* **132**, 696, 787; *Bl.* [3] **27**, 528, 534; *A. ch.* [8] **2**, 276, 325, 335). Durch Einw. von Brom in Bromoform entsteht 1.2;7.8-Dibenzo-xanthyliumbromid und 1-Brom-naphthol-(2) (F., *C. r.* **134**, 905; *Bl.* [3] **27**, 529, 535; *A. ch.* [8] **2**, 339).

Methyläther $C_{32}H_{22}O_2 = C_{10}H_6{<}\overset{CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3)}{\underset{O}{}}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von 9-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (F., *C. r.* **132**, 788; *Bl.* [3] **27**, 531; *A. ch.* [8] **2**, 329). Aus 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 145) und β-Naphthol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (F., *Bl.* [3] **27**, 534; *A. ch.* [8] **2**, 339). — Krystalle (aus Benzol). F: 255°.

Äthyläther $C_{33}H_{24}O_2 = C_{10}H_6{<}\overset{CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5)}{\underset{O}{}}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von 9-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (F., *C. r.* **132**, 788; *Bl.* [3] **27**, 531; *A. ch.* [8] **2**, 330). — Krystalle (aus Benzol). F: 304°.

Acetylderivat $C_{33}H_{22}O_3 = C_{10}H_6{<}\overset{CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{\underset{O}{}}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von 9-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (F., *C. r.* **132**, 788; *Bl.* [3] **27**, 530; *A. ch.* [8] **2**, 328). — Krystalle (aus Benzol). F: 285° (F.), 292° (PSCHORR, Privatmitteilung).

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$.

1. 3.4-Dioxy-furantetrahydrid, 3.4-Dioxy-tetrahydrofuran, Erythran $C_4H_8O_3 = \begin{matrix} HO\cdot HC — CH\cdot OH \\ H_2C\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 12-stündigem Kochen von 50 g Erythrit (Bd. I, S. 525) mit 50 g Wasser und 50 g konz. Schwefelsäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] **7**, 224). Durch Erhitzen von Erythrit mit der äquimolekularen Menge Phosphorsäure und Verseifen der entstandenen Phosphorsäureester (S. 154) mit Alkali (CARRÉ, *A. ch.* [8] **5**, 385; vgl. *C. r.* **136**, 456). Entsteht auch bei der Destillation von Erythrit mit konz. Ameisensäure (H.). — Kp_{18}: 154—155° (H.). — Verbindet sich nicht mit Wasser; gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Erythritdichlorhydrin (Bd. I, S. 479) (H.). Durch Erhitzen mit Ameisensäure und Destillieren des erhaltenen Reaktionsgemisches wird Furan-dihydrid-(2.5) (S. 20) erhalten (GRIMAUX, CLOEZ, *Bl.* [3] **3**, 417).

Verbindung $C_4H_6O_4Se = O{<}\begin{matrix} CH_2—CH—O \\ CH_2—CH—O \end{matrix}{>}SeO$ (?) s. Bd. I, S. 527.

Phosphorigsäure-mono-[4-oxy-tetrahydrofuryl-(3)-ester] $C_4H_9O_5P = \begin{matrix} HO\cdot HC — CH\cdot O\cdot PO_2H_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Zersetzung des Phosphorigsäure-[tetrahydrofurylen-(3.4)]-esters (S. 154) mit Wasser (CARRÉ, *C. r.* **136**, 1068; *A. ch.* [8] **5**, 422). — Sehr unbeständig — $Ca(C_4H_8O_5P)_2 + 1 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol auf Zusatz von Aceton); wird bei 106° wasserfrei.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Phosphorigsäure - [tetrahydrofurylen - (3.4)] - ester $C_4H_7O_4P$ = $O\langle{CH_2\cdot CH\cdot O \atop CH_2\cdot CH\cdot O}\rangle P\cdot OH$ (?). *B.* Durch etwa 150-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Erythrit und phosphoriger Säure auf 130° (CARRÉ, *C. r.* **136**, 1068; *A. ch.* [8] **5**, 421). — Weiße, sehr hygroskopische Nadeln; F: 127°; sublimiert unzersetzt zwischen 130° und 140°.

Phosphorsäure - mono - [4 - oxy - tetrahydrofuryl - (3) - ester] $C_4H_9O_6P$ = $HO\cdot HC$——$CH\cdot O\cdot PO(OH)_2$ / $H_2C\cdot O\cdot CH_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phosphorsäure und Erythrit unter normalem oder vermindertem Druck auf 125°, neben Phosphorsäure-[tetrahydrofurylen-(3.4)]-ester (s. u.) (CARRÉ, *C. r.* **136**, 456; *A. ch.* [8] **5**, 385). — Farbloser Sirup; enthält nach dem Verdunsten der kalten wäßrigen Lösung im Vakuum noch 1 H_2O (C., *A. ch.* [8] **5**, 388). Molekulare Leitfähigkeit bei 25°: CARRÉ, *C. r.* **141**, 765; *Bl.* [3] **33**, 1315. — Geht bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure in Phosphorsäure-[tetrahydrofurylen-(3.4)]-ester über (C., *A. ch.* [8] **5**, 389). — $CaC_4H_7O_6P + H_2O$. 100 g Wasser von 15° lösen 0,26 g, 100 g Wasser von 100° 0,065 g; wird bei 150—160° wasserfrei (C., *A. ch.* [8] **5**, 390). — $BaC_4H_7O_6P + H_2O$. Löslich in Wasser von 15° in allen Verhältnissen, in Wasser von 100° zu 13,4%; wird bei 150—160° wasserfrei (C., *A. ch.* [8] **5**, 391).

Phosphorsäure-[tetrahydrofurylen-(3.4)]-ester $C_4H_7O_5P$ = $O\langle{CH_2\cdot CH\cdot O \atop CH_2\cdot CH\cdot O}\rangle PO(OH)$(?). *B.* Durch Erwärmen von Phosphorsäure-mono-[4-oxy-tetrahydrofuryl-(3)]-ester im Vakuum auf 50—60° in Gegenwart eines Trockenmittels (CARRÉ, *A. ch.* [8] **5**, 394). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phosphorsäure und Erythrit im Vakuum auf höchstens 110° (C.). Neben Phosphorsäure-mono-[4-oxy-tetrahydrofuryl-(3)]-ester durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phosphorsäure und Erythrit unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck auf 125° (C.). — Weiße Prismen; zersetzt sich bei 205°, ohne zu schmelzen; unlöslich in kaltem absol. Alkohol.

2. **α-Methyl-α'-[β.δ-dioxy-butyl]-trimethylenoxyd(?), 5.7-Epoxy-octandiol-(1.3)(?)**[1], **Dialdanalkohol** $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$(?) (HC und CH über —O— verbunden) s. Bd. I, S. 825.

3. **3.4- oder 3.6-Epoxy-2.2.5.5-tetramethyl-hexandiol-(1.6 oder 1.4)**[1] $C_{10}H_{20}O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot HC\overset{}{\underset{O}{<>}}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder $(CH_3)_2C$——$CH\cdot OH$ / $H_2C\cdot O\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht eine der beiden Formeln zukommt, s. Bd. I, S. 834.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$.

Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***6.8-Oxido-p-menthandiol-(1.2), 6.8-Epoxy-p-menthandiol-(1.2)***[1], ***Pinolglykol*** $C_{10}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. Ist in 3 stereoisomeren Formen bekannt; von diesen wird die eine als „cis"-Form bezeichnet, die beiden anderen als „trans"-Formen („cis" und „trans" bezogen auf die Stellung der beiden Hydroxyle zueinander); von den beiden Formen der „trans"-Reihe ist die eine die rechtsdrehende, die andere die inaktive.

$${HO \atop CH_3}\rangle C\langle{CH\text{——}CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}\rangle CH\cdot C(CH_3)_2$$ (C und $C(CH_3)_2$ über —O— verbunden)

a) ***„cis"-Pinolglykol.*** *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 7 g Pinoldibromid (S. 23) mit 5 g frisch gefälltem Bleihydroxyd und 100 g Wasser (WALLACH, *A.* **268**, 223). Aus Pinoloxyd (Syst. No. 2670) durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure (1:50) (WALL., *A.* **291**, 355; WAGNER, SLAWIŃSKI, *B.* **32**, 2066). Das Diacetylderivat entsteht durch Erwärmen von Pinoldibromid in Eisessig mit Silberacetat (WALL., *A.* **259**, 311) oder Bleiacetat (WALL., *A.* **268**, 222); man verseift es durch Kochen mit sehr verd. Schwefelsäure (WALL., *A.* **259**,

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

312). — Derbe Krystalle (aus Wasser), Nädelchen (aus Chloroform durch Petroläther). F: 125° (WALL., *A.* **259**, 312), 124° (WAG., S.). Kp_{12}: 157—159° (WAG., S.). Sehr leicht löslich in Chloroform (WALL., *A.* **259**, 312). — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Terpenylsäure (Syst. No. 2619) und Essigsäure (S., Ж. **30**, 202; *C.* **1898** II, 544; WAG., S.). Liefert mit Phosphortribromid in Chloroform Pinoldibromid (WALL., *A.* **281**, 151). Bei 6-stündigem Kochen mit 2%iger Salzsäure bilden sich ungesättigte Produkte (S.).

Diäthyläther $C_{14}H_{26}O_3 = OC_{10}H_{16}(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Pinol beim Kochen von Pinoldibromid mit alkoh. Kali (WALLACH, OTTO, *A.* **253**, 260). — Nadeln (aus Äther). F: 52—53°. Kp_{14}: 110—120°. Ungemein löslich in Alkohol und Äther.

Diacetylderivat $C_{14}H_{22}O_5 = OC_{10}H_{16}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des „cis"-Pinolglykols mit Acetanhydrid (WALLACH, *A.* **259**, 312). Eine weitere Bildung s. im Artikel „cis"-Pinolglykol. — Nadeln (aus Wasser). F: 97—98° (WALL.). $Kp_{8,5}$: 151—152° (SŁAWIŃSKI, Ж. **30**, 195; *C.* **1898** II, 543; WAGNER, S., *B.* **32**, 2067). Gibt beim Verseifen „cis"-Pinolglykol (WALL.).

Dipropionylderivat $C_{16}H_{26}O_5 = OC_{10}H_{16}(O \cdot CO \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Pinoldibromid in Propionsäure mit Silberpropionat oder von „cis"-Pinolglykol mit Propionsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **268**, 223). — F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

b) ***„trans"-Pinolglykol.***

α) Aktives „trans"-Pinolglykol. *B.* Aus aktivem Pinol (S. 45) durch Permanganat in der Kälte (WAGNER, SŁAWIŃSKI, *B.* **32**, 2072). — F: 73—74,5°. Sublimierbar und im Vakuum destillierbar. In Äther und Essigester leicht löslich. α: +8° 20′ (in Alkohol, c = 7, l = 10 cm). Oxydation durch Permanganat führt zur Bildung von Essigsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure.

β) Inaktives „trans"-Pinolglykol. *B.* Durch Schütteln von inakt. Pinol (S. 45) mit der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge kalter 1%iger Permanganatlösung (WAGNER, SŁAWIŃSKI, *B.* **27**, 1644). — Dimorph; krystallisiert aus Essigester in rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 126—127° und aus Wasser in monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 128—129° (MOROSEWITSCH, WULFF, Ж. **30**, 196; vgl. *B.* **27**, 1644; **32**, 2067 Anm. 3). Sublimiert in dünnen Blättchen, F: 128,5—129° (S., Ж. **30**, 196; *C.* **1898** II, 543). Kp_{760}: 281—282°; Kp_{12}: 157—158° (S.; W., S., *B.* **32**, 2067). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, schwer in Ligroin (S.). — Oxydation mit Kaliumpermanganat in 5%iger Lösung (4 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül) gibt Terpenylsäure und Essigsäure (S.; W., S., *B.* **32**, 2067 Anm. 6). Beim Erhitzen mit 2%iger Salzsäure erfolgt Dehydratation unter Bildung ungesättigter Produkte (S.).

Diacetylderivat $C_{14}H_{22}O_5 = OC_{10}H_{16}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des inakt. „trans"-Pinolglykols mit Essigsäureanhydrid (SŁAWIŃSKI, Ж. **30**, 195; *C.* **1898** II, 543; WAGNER, S., *B.* **32**, 2067; vgl. W., *B.* **27**, 1645). — Erstarrt sehr schwer. F: 37—38° (W., S.). Kp_{17}: 165—167° (S.). $Kp_{10,5}$: 154—155° (S.; W., S.). D_{20}^{20}: 1,1360 (S.). Schwer löslich in Wasser (S.). Gibt bei der Verseifung wieder inakt. „trans"-Pinolglykol (S.).

2. ***2.8-Oxido-p-menthandiol-(1.7), 2.8-Epoxy-p-menthandiol-(1.7)***[1]***, Nopinolglykol*** $C_{10}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Findet sich in geringer Menge unter den Produkten, welche aus französischem Terpentinöl durch folgeweise Einw. von unterchloriger Säure und von Alkali entstehen (WAGNER, SŁAWIŃSKI, *B.* **32**, 2082). — Prismen (aus Äther). F: 126—127°. Konz. Schwefelsäure färbt rot. Durch $KMnO_4$ entsteht keine Essigsäure, sondern ein saurer Sirup, der erst bei weiterer Behandlung mit HNO_3 Terebinsäure und Terpenylsäure liefert.

$$\begin{matrix} HO \\ HO \cdot CH_2 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{matrix}\!>CH \cdot C(CH_3)_2 \quad (C \text{ und } C(CH_3)_2 \text{ über } O \text{ verbunden})$$

3. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_3$.

2¹.2³-Dioxy-2-[2².2²-dimetho-propyl]-furan, 2-[α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-propyl]-furan, β.β-Dimethyl-α-[α-furyl]-trimethylenglykol $C_9H_{14}O_3$ = $\overset{HC\text{——}CH}{HC \cdot O \cdot C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH}$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (LINDAUER, *M.* **21**, 73). — *B.* Aus Furfurol (S. 272) und Isobutyraldehyd (Bd. I, S. 671) durch Einw. von alkoh. Kali (LIN., *M.* **21**, 72). Durch Reduktion von Furfurisobutyraldol (Syst. No. 2508) mit Aluminiumamalgam in 50%igem Alkohol (LIN., *M.* **21**, 77; LIEBEN, LIN., *M.* **22**, 310, 313). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 64°; Kp: 257°, Kp_{17}: 159°; löslich in

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Wasser und in den gewöhnlichen organischen Mitteln; mit Wasserdämpfen schwer flüchtig (LIN., *M.* 21, 73). — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht neben anderen Produkten α.α-Dimethyl-β-[α-furyl]-hydracrylsäure (Syst. No. 2614) (LIN., *M.* 21, 74).

Diacetylderivat $C_{13}H_{18}O_5 = OC_4H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von β.β-Dimethyl-α-[α-furyl]-trimethylenglykol (S. 155) mit Essigsäureanhydrid (LIN., *M.* 21, 74). — Öl. Kp_{42}: 176—177°.

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. ***[3.4-Dioxy-benzyl]-äthylenoxyd, γ-[3.4-Dioxy-phenyl]-propylenoxyd*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. $H_2C\overset{}{<}_{O}^{}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$

[3.4-Dimethoxy-benzyl]-äthylenoxyd, γ-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propylenoxyd, Methyleugenoloxyd $C_{11}H_{14}O_3 = H_2C\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Kp_{18}: 165—170° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* 141, 662). Geht beim Destillieren unter normalem Druck oder bei der Einw. von Natriumdisulfit unvollständig in 3.4-Dimethoxy-hydrozimtaldehyd (Bd. VIII, S. 282) über (F., T.).

2. ***α-Methyl-α'-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylenoxyd, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-propylenoxyd*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. $(HO)_2C_6H_3 \cdot HC\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot CH_3$

α-Methyl-α'-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylenoxyd, α-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propylenoxyd, Methylisoeugenoloxyd $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot HC\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot CH_3$. Liefert bei der Destillation unter normalem Druck 3.4-Dimethoxy-phenylaceton (Bd. VIII, S. 281) (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* 141, 663).

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_6O_3$.

1. ***2.3-Dioxy-cumaron***[1] $C_8H_6O_3 = C_6H_4\!<\!\!\overset{C(OH)}{\underset{O}{}}\!\!>\!C \cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2-oxo-cumaran, Syst. No. 2510.

2. ***3.6-Dioxy-cumaron***[1] bezw. ***6-Oxy-3-oxo-cumaran, 6-Oxy-cumaranon*** $C_8H_6O_3$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Kochen von rohem öligem ω-Brom-2.4-diacetoxy-acetophenon (erhalten durch Bromierung von 2.4-Diacetoxy-acetophenon) mit verd. Sodalösung (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* 30, 299). — F: 243°. — Gibt ein bei 80,5° schmelzendes Monoacetylderivat. Liefert mit 3-Oxy-benzaldehyd beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure 6-Oxy-2-[3-oxy-benzal]-cumaranon (Syst. No. 2536).

I. $HO \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{C \cdot OH}{\underset{O}{}}\!\!>\!CH$ II. $HO \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{CO}{\underset{O}{}}\!\!>\!CH_2$

3-Oxy-6-methoxy-cumaron[1] bezw. 6-Methoxy-3-oxo-cumaran, 6-Methoxy-cumaranon $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{C(OH)}{\underset{O}{}}\!\!>\!CH$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{CO}{\underset{O}{}}\!\!>\!CH_2$. *B.* Durch 2-stündiges Kochen einer mit Kaliumacetat versetzten alkoh. Lösung von ω-Brom-2.4-dimethoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 269) (BLOM, TAMBOR, *B.* 38, 3590). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nach einigem Stehen hellgrün.

3.6-Dioxy-thionaphthen bezw. 6-Oxy-3-oxo-thionaphthendihydrid $C_8H_6O_2S$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 3.6-Dioxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615) beim Kochen mit Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 200202, 200351; *C.* 1908 II, 464, 552). — Nadeln (aus Wasser). F: 198°.

III. $HO \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{C \cdot OH}{\underset{S}{}}\!\!>\!CH$ IV. $HO \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{CO}{\underset{S}{}}\!\!>\!CH_2$

3-Oxy-6-methoxy-thionaphthen bezw. 6-Methoxy-3-oxo-thionaphthendihydrid $C_9H_8O_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{C(OH)}{\underset{S}{}}\!\!>\!CH$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3\!<\!\!\overset{CO}{\underset{S}{}}\!\!>\!CH_2$. *B.* Beim Kochen

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

der 3-Oxy-6-methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615) mit Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 193724; *C.* **1908** I, 1011). — Nicht rein erhalten. Oxydiert sich leicht an der Luft.

3-Oxy-6-methylmercapto-thionaphthen bezw. **6-Methylmercapto-3-oxo-thionaphthendihydrid** $C_9H_8OS_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_3 < {C(OH) \atop S} > CH$ bezw. $CH_3 \cdot S \cdot C_6H_3 < {CO \atop S} > CH_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-6-methylmercapto-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615) mit Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 193724; *C.* **1908** I, 1011). — Nicht rein isoliert; oxydiert sich leicht an der Luft (H. F.). Bei der Kondensation mit Acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 744) entsteht ein gelbroter Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 210905; *C.* **1909** II, 245).

3. ***5.6-oder 6.7-Dioxy-cumaron*** [1]) $C_8H_6O_3$, Formel I oder II (systematische Stammverbindung der sich anschließenden Schwefelverbindungen).

I. (HO)₂-Benzofuran-Formel: HO·, HO·, CH, CH, O — II. HO·, HO, CH, CH, O

2.3-Dichlor-5.6- oder 6.7-dioxy-thionaphthen $C_8H_4O_2Cl_2S = (HO)_2C_6H_2 < {CCl \atop S} > CCl$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dichlor-5.6- oder 6.7-carbonyldioxy-thionaphthen $OC < {O \atop O} > C_6H_2 < {CCl \atop S} > CCl$ (Syst. No. 2959) mit 50%igem wäßr. Pyridin in einer Wasserstoffatmosphäre (Barger, Ewins, *Soc.* **93**, 2087). — Weiße gelatinöse Masse (aus Benzol). F: 148° (Zers.). Löslich in Wasser und in den meisten organischen Solvenzien. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine bläulichgrüne Färbung.

Dibenzoylderivat $C_{22}H_{12}O_4Cl_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2 < {CCl \atop S} > CCl$. *B.* Aus dem 2.3-Dichlor-5.6- oder 6.7-dioxy-thionaphthen (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (B., E., *Soc.* **93**, 2088). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 185°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_9H_8O_3$.

1. ***4.6-Dioxy-3-methyl-cumaron*** [1]) $C_9H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: HO, HO·, C·CH₃, CH, O)

4.6-Dimethoxy-3-methyl-cumaron [1]) $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < {C(CH_3) \atop O} > CH$. *B.* Aus 4.6-Dimethoxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615) durch trockne Destillation (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **42**, 910). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 39°. Kp_{714}: 283°. Wird beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure orange, löst sich in dieser mit gelber Farbe, die durch wenig Eisenchlorid hell olivgrün wird.

2. ***6.7-Dioxy-3-methyl-cumaron*** [1]) $C_9H_8O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: HO·, HO, C·CH₃, CH, O)

6.7-Dimethoxy-3-methyl-cumaron [1]) $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < {C(CH_3) \atop O} > CH$. *B.* Durch langsames Destillieren der 6.7-Dimethoxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615) (v. Pechmann, Hanke, *B.* **34**, 362). — Öl. Kp_{25}: 142°; Kp_{730}: 273°. Flüchtig mit Wasserdampf. Die gelbrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau.

3. ***2.3-Dioxy-5-methyl-cumaron*** [1]) bezw. ***2-Oxy-3-oxo-5-methyl-cumaran, 2-Oxy-5-methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_3$, Formel III bezw. IV.

III. (CH₃·, C·OH, C·OH, O) IV. (CH₃·, CO, CH·OH, O)

3-Oxy-2-acetoxy-5-methyl-cumaron [1]) bezw. **2-Acetoxy-3-oxo-5-methyl-cumaran, 2-Acetoxy-5-methyl-cumaranon** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3 < {C(OH) \atop O} > C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3 < {CO \atop O} > CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-3-oxy-5-methyl-

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

cumaron (S. 124) in Eisessig mit Silberacetat (FRIES, FINCK, *B.* 41, 4281). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 74°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

3. 2.7- oder 4.7-Dioxy-2.4-dimethyl-chromen[1]**, 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol** $C_{11}H_{12}O_3$, Formel I oder II, vielleicht auch **[2.4-Dioxy-α-methyl-benzal]-aceton**, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Hydrat des Anhydro-

I. HO·C_6H_3<C(CH_3)=CH ; O—C(CH_3)·OH> II. HO·C_6H_3<C(CH_3)(OH)—CH ; O—C·CH_3> III. HO·C_6H_3(OH)·C(CH_3):CH·CO·CH_3

[7-oxy-2.4-dimethyl-benzopyranols] $C_{11}H_{10}O_2$ (s. u.) und als Pseudobase der 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumsalze $[C_{11}H_{11}O_2]Ac$ (s. u.) aufzufassen. Vgl. die Angaben auf S. 116, 117.

Anhydro-[7-oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol] $C_{11}H_{10}O_2$, Formel IV oder V (vgl. BÜLOW, WAGNER, *B.* 34, 1191; DECKER, v. FELLENBERG, *A.* 364, 41; KROPP, DECKER, *B.* 42, 580; GOMBERG, CONE, *A.* 370, 200; COLLIE, WHITE, *Soc.* 107 [1915], 370; GHOSH, *Soc.* 107 [1915], 1598; PFEIFFER, *B.* 55 [1922], 1762; ARMIT, ROBINSON, *Soc.* 127 [1925], 1609; KEHRMANN, RIEDER, *Helv. chim. Acta* 9 [1926], 493). *B.* Aus 7-Oxy-2.4-dimethyl-

IV. HO·C_6H_3<C(:CH_2)—CH ; O—C·CH_3> V. O:C_6H_3<C(CH_3)—CH ; O—C·CH_3>

benzopyryliumchlorid (s. u.), in schwach angesäuertem verdünntem Alkohol gelöst, mit überschüssigem Natriumacetat (B., W., *B.* 34, 1199). — Amorphe orangefarbene Flocken. Mit braunroter Farbe leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, schwer in Benzol, Chloroform, Essigester und Nitrobenzol, unlöslich in Äther und Ligroin (B., W.). — Wird durch Kochen mit 10%iger Kalilauge in Resacetophenon (Bd. VIII, S. 266) und Aceton gespalten (B., W.).

7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{11}H_{11}O_2]Ac$. Zur Formulierung der Salze vgl. DECKER, v. FELLENBERG, *B.* 40, 3817 sowie ferner die Angaben auf S. 117. — Chlorid $[C_{11}H_{11}O_2]Cl + H_2O$. *B.* Zu einer gekühlten Lösung von 11 g Resorcin (Bd. VI, S. 796) in 5 ccm Eisessig und 10 g Acetylaceton (Bd. I, S. 777) leitet man 45 Minuten trocknen Chlorwasserstoff (B., W., *B.* 34, 1198). Strohgelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird im Capillarrohre bei 160° dunkelgrün, bei 200° schwarz. Löslich mit chromgelber Farbe in angesäuertem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiver grüner Fluorescenz. — Pikrat $[C_{11}H_{11}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Grünlichgelbe Tafeln (aus 1%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung) (B., W.).

Anhydro-[7-acetoxy-2.4-dimethyl-benzopyranol] $C_{13}H_{12}O_3 = OC_{11}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. COLLIE, WHITE, *Soc.* 107 [1915], 371. — *B.* 1 g 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) erhitzt man mit 1,5 g entwässertem Natriumacetat, 2 g Essigsäureanhydrid] und 5 g Eisessig zum gelinden Sieden, bis die braunrote Farbe in schmutziges Grün umschlägt; nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser (BÜLOW, WAGNER, *B.* 34, 1202). — Weißes, schwach gelbstichiges amorphes Pulver. Sintert im Capillarrohr bei 150—155° zu harziger Masse zusammen; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser (B., W.).

4. 2.7- oder 4.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-chromen[1]**, 7-Oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol** $C_{12}H_{14}O_3$, Formel VI oder VII, vielleicht auch **α-Methyl-α-[2.4-dioxy-α-methyl-benzal]-aceton**, Formel VIII (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Hydrat des

VI. HO·C_6H_3<C(CH_3)=C(CH_3) ; O—C(CH_3)·OH> VII. HO·C_6H_3<C(CH_3)(OH)—C·CH_3 ; O—C·CH_3> VIII. HO·C_6H_3(OH)·C(CH_3):C(CH_3)·CO·CH_3

Anhydro-[7-oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranols] $C_{12}H_{12}O_2$ (S. 159) und als Pseudobase der 7-Oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumsalze $[C_{12}H_{13}O_2]Ac$ (S. 159) aufzufassen. Vgl. die Angaben auf S. 116, 117.

---

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Anhydro-[7-oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol] $C_{12}H_{12}O_2$, Formel I oder II. *B.* Durch Behandeln des 7-Oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumchlorids (s. u.), in $1^0/_0$iger Salzsäure gelöst, mit verd. Natriumacetatlösung bei 65—70° (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1792). — Ziegelrotes Pulver (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform,

I. HO·C₆H₃<C(:CH₂)·C·CH₃ / O——C·CH₃> II. O:C₆H₃<C(CH₃)·C·CH₃ / O——C·CH₃>

schwer in Benzol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in großer Verdünnung mit blauvioletter Fluorescenz. — Liefert durch Destillation mit $20^0/_0$iger Kalilauge unter Spaltung Methyläthylketon, Resacetophenon (Bd. VIII, S. 266), Resorcin (Bd. VI, S. 796) und Essigsäure.

7-Oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{12}H_{13}O_2]Ac$. — Chlorid $[C_{12}H_{13}O_2]Cl + H_2O$. *B.* Entsteht beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine essigsäureanhydridhaltige Lösung von Resorcin und Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) in Eisessig (BÜLOW, *B.* **36**, 191). Citronengelbe Nadeln. Verliert beim Liegen an der Luft Salzsäure. — Pikrat $[C_{12}H_{13}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystalle (aus siedendem pikrinsäurehaltigem Alkohol) (B.). — Chloroaurat $[C_{12}H_{13}O_2]Cl + AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag (B.). — Chloroplatinat $2[C_{12}H_{13}O_2]Cl + PtCl_4$. Bräunlich gefärbte Nadeln (B.).

Anhydro-[7-acetoxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol] $C_{14}H_{14}O_3 = OC_{12}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 7-Oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig, bis der Farbenumschlag der gelben Lösung nach Grün erfolgt; man versetzt die erkaltete Lösung unter starker Kühlung mit Wasser (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1792). — Gelbgrün. Löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{16}O_3$.

1. ***2.7- oder 4.7-Dioxy-2.4-dimethyl-3-äthyl-chromen***[1], ***7-Oxy-2.4-dimethyl-3-äthyl-benzopyranol*** $C_{13}H_{16}O_3$, Formel III oder IV, vielleicht auch *α-Äthyl-*

III. HO·C₆H₃<C(CH₃)=C·C₂H₅ / O——C(CH₃)·OH> IV. HO·C₆H₃<C(CH₃)(OH)·C·C₂H₅ / O——C·CH₃> V. HO·C₆H₃(OH)·C(CH₃):C(C₂H₅)·CO·CH₃

α-[2.4-dioxy-α-methyl-benzal]-aceton, Formel V (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 7-Oxy-2.4-dimethyl-3-äthyl-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen.

7-Oxy-2.4-dimethyl-3-äthyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-2.4-dimethyl-3-äthyl-benzopryroxoniumsalze $[C_{13}H_{15}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{13}H_{15}O_2]Cl + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine essigsäureanhydridhaltige Lösung von Resorcin und Äthyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794) in Eisessig (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 4529). Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol + Salzsäure). Löslich in Alkohol, Chloroform, Wasser, Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol. Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge Resacetophenon, Methylpropylketon und Essigsäure. — Pikrat $[C_{13}H_{15}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin (B., D.).

2. ***2.7- oder 4.7-Dioxy-2.3.4.5-tetramethyl-chromen***[1], ***7-Oxy-2.3.4.5-tetramethyl-benzopyranol*** $C_{13}H_{16}O_3$, Formel VI oder VII, vielleicht auch *α-Methyl-α-[4.6-dioxy-2.α-dimethyl-benzal]-aceton*, Formel VIII (vgl. Bd. I, S. 37, 38).

VI. HO·(CH₃)C₆H₂<C(CH₃)=C·CH₃ / O——C(CH₃)·OH> VII. HO·(CH₃)C₆H₂<C(CH₃)(OH)·C·CH₃ / O——C·CH₃> VIII. HO·(CH₃)C₆H₂(OH)·C(CH₃):C(CH₃)·CO·CH₃

Ist als Pseudobase der nachfolgenden Salze anzusehen (vgl. S. 116). Nach den Untersuchungen von LUDWINOWSKY, TAMBOR, *B.* **39**, 4038 sind die Hydroxylgruppe in 7 und die Methylgruppe in 5 vielleicht miteinander zu vertauschen.

7-Oxy-2.3.4.5-tetramethyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-2.3.4.5-tetramethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{13}H_{15}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

$[C_{13}H_{15}O_2]Cl + H_2O$. *B.* Aus Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) und Orcin (Bd. VI, S. 882) in Eisessig unter Einleiten von Chlorwasserstoff (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* 37, 1795). Citronengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 192—196°; leicht löslich in Alkohol, weniger in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure unter Chlorwasserstoff-Entwicklung mit gelber Farbe und schwach bläulicher Fluorescenz (B., D.). — Pikrat $[C_{13}H_{15}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln, die sich bei 180—185° zersetzen; leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin (B., D.).

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_3$.

1. *5.7-Dioxy-2-methyl-4-methylen-[1.4-chromen]*[1]), $C_{11}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[5.7-dioxy-2.4-dimethyl-benzopyranol], S. 177.

2. *7.8-Dioxy-2-methyl-4-methylen-[1.4-chromen]*[1]), $C_{11}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7.8-dioxy-2.4-dimethyl-benzopyranol], S. 178.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_3$.

1. *5.7-Dioxy-2.3-dimethyl-4-methylen-[1.4-chromen]*[1]) $C_{12}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[5.7-dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol], S. 178.

2. *7.8-Dioxy-2.3-dimethyl-4-methylen-[1.4-chromen]*[1]) $C_{12}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7.8-dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol], S. 179.

3. 2-[α.γ-Dioxy-γ-phenyl-propyl]-furan, α-Phenyl-α'-[α-furyl]-trimethylenglykol $C_{13}H_{14}O_3$ = $\overset{HC\text{—}CH}{HC \cdot O \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5}$.

Diacetylderivat $C_{17}H_{18}O_5 = OC_4H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Benzoyl-furfuroyl-methan (Syst. No. 2481) mit Natriumamalgam in verd. Essigsäure (SEMMLER, ASCHER, *B.* 42, 2360). — F: 149°.

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. 1.4-Dioxy-2.3-oxido-naphthalin

$C_{10}H_6O_3$, Formel I. Vgl. hierzu 2.3-Oxido-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Formel II), Syst. No. 2480.

2. 5.6-Dioxy-2.2-dimethyl-7.8-benzo-chroman[2]), Hydro-β-lapachon

$C_{15}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOOKER, *Soc.* 69, 1361.

Diacetylderivat $C_{19}H_{20}O_5 = OC_{13}H_8(CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Man reduziert β-Lapachon (F: 155—156°) (Syst. No. 2481) mit Natrium und Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre und acetyliert das Reduktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid (PATERNÒ, MINUNNI, *G.* 19, 611). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 161°; schwer löslich in kaltem Alkohol (P., M.).

---

[1]) Zur Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. 2.3-Dioxy-xanthen $C_{13}H_{10}O_3$, Formel I. *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) in Gegenwart von Schwefelsäure, neben 2.6.7-Trioxy-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron (Formel II) (Syst. No. 2568), welches das Hauptprodukt der Reaktion ist (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 2734). — Schwach rosa gefärbte Blättchen (aus Wasser). F: 173—175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, heißem Wasser, schwerer in Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin. In Alkali und in konz. Schwefelsäure gelb löslich. Fluoresciert nicht.

Diacetylderivat $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{O}{>}C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dioxyxanthen (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIE., LIN., *B.* **37**, 2735). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Sintert bei 100°, schmilzt bei 110°.

7-Brom-2.3-diacetoxy-xanthen $C_{17}H_{13}O_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung des bei der Kondensation von 5-Brom-salicylaldehyd mit Oxyhydrochinon als Nebenprodukt entstehenden 7-Brom-2.3-dioxy-xanthens (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2882). — Farblose Krystalle. F: 146°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, unlöslich in Ligroin.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***4.4'-Dioxy-2.2'-oxido-dibenzyl*** $C_{14}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Möglicherweise besitzt die in Bd. VI. S. 810 aufgeführte Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ diese Konstitution.

2. ***3.6-Dioxy-1.8-dimethyl-diphenylenoxyd***[1] $C_{14}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1334. — *B.* Beim Erhitzen des 2.5(?)-Dimethyläthers des 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyls (Bd. VI, S. 1173) mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 180—190° (NIETZKI, *A.* **215**, 163). — Benzolhaltige Nadeln (aus Benzol), die bei 100° benzolfrei werden; Blättchen mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol), die bei 120° wasserfrei werden (N.). Schmilzt bei 232°; sublimiert in Blättchen; unlöslich in Wasser, löslich in viel heißem Benzol (N.).

3. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***5-[3.5-Dioxy-benzyl]-cumaran***[2] $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

5-[3.5-Dimethoxy-benzyl]-cumaran[2] $C_{17}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{O}{>}CH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-[α-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzyl]-cumaran (S. 192) mit Natrium und siedendem Alkohol (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **41**, 1329). Durch Reduktion von 5-[3.5-Dimethoxy-benzoyl]-cumaran (Syst. No. 2535) mit Natrium und Alkohol (v. K., L.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 84—85°.

2. ***1.3-Dioxy-2.4-dimethyl-xanthen*** $C_{15}H_{14}O_3$, Formel III. *B.* Bei der Reduktion von 1-Oxy-2.4-dimethyl-fluoron (Formel IV) (Syst. No. 2514) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam (LIEBSCHÜTZ, WENZEL, *M.* **25**, 326). — Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 185—186°. Sehr hygroskopisch und sehr oxydabel.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{O}{>}C_6(CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dioxy-2.4-dimethyl-xanthen (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., W., *M.* **25**, 327). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 117—118°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylenoxyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 70.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_3$

1. ***4.6-Dioxy-3-phenyl-cumaron*** [1]) $C_{14}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

HO · C_6H_2(HO)<C(C_6H_5):CH, O>

4.6-Dimethoxy-3-phenyl-cumaron [1]) $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{C(C_6H_5)}_{O}>CH$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dimethoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 421) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3150; *C.* **1910** I, 747). Durch trockne Destillation von 4.6-Dimethoxy-3-phenyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615) (M.). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

2. ***6.7-Dioxy-3-phenyl-cumaron*** [1]) $C_{14}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

6.7-Dimethoxy-3-phenyl-cumaron [1]) $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{C(C_6H_5)}_{O}>CH$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 418) mit Bromessigsäureäthylester (Bd. II, S. 214) und alkoh. Natriumäthylatlösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3152; *C.* **1910** I, 747). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83—84°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Die gelbe Lösung in Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid grün, dann violett.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***2.7-Dioxy-2-phenyl-[1.2-chromen]*** [2]), ***7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2)*** $C_{15}H_{12}O_3$, Formel I, vielleicht auch ***[2.4-Dioxy-benzal]-acetophenon***, Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116). Als ein Oxyphenylbenzopyranol wurde von

I. HO·C_6H_3<CH=CH, O—C(OH)·C_6H_5> II. HO·C_6H_3(OH)·CH:CH·CO·C_6H_5 III. O:C_6H_3<CH—CH, O—C·C_6H_5> + H_2O

BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3891, 3893 (vgl. auch PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1092 Anm.) die unten angeführte Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ aufgefaßt; doch wird durch eine solche Formulierung die Farbigkeit dieser Verbindung nicht erklärt (vgl. DECKER, FELSER, *B.* **41**, 3001).

Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$, vielleicht Formel III entsprechend (vgl. BÜLOW, RIESS, *B.* **36**, 3607; DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 41; KROPP, DECKER, *B.* **42**, 580; GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 200, 202; CRABTREE, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **113** [1918], 874; BUCK, HEILBRON, *Soc.* **121** [1922], 1202; PFEIFFER, *B.* **55** [1922], 1762; ARMIT, ROBINSON, *Soc.* **127** [1925], 1609; KEHRMANN, RIEDER, *Helv. chim. Acta* **9** [1926], 496, 497; HIRST, *Soc.* **1927**, 2492). — *B.* Durch Zusatz von Natriumacetat zur wäßr. Lösung des 7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids (s. u.) (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3893). — Rotbraune amorphe Flocken. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (BÜ., v. SI.). — Durch Erhitzen mit Kalilauge entstehen Acetophenon, Resorcin und Benzoesäure (BÜ., v. SI.).

7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-2-phenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{15}H_{11}O_2]Ac$. Zur Formulierung vgl. DE., v. FELL., *B.* **40**, 3817; vgl. S. 117.

B. Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die eisessigsaure Lösung eines äquimolekularen Gemenges von Benzoylacetaldehyd (Bd. VII, S. 679) und Resorcin (Bd. VI, S. 796) (BÜ., v. SI., *B.* **34**, 3892). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von 2.4-Dioxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 241) und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) in Eisessig (DE., v. FELL., *B.* **40**, 3817; *A.* **364**, 37; PE., RO., TU., *Soc.* **93**, 1098). 7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumsalz entsteht auch, wenn man auf 7-Methoxycumarin (Syst. No. 2511) Phenylmagnesiumbromid einwirken läßt und in dem Reaktionsprodukt die Methoxygruppe durch Bromwasserstoffsäure verseift (DE., v. FELL., *A.* **364**, 36). — $[C_{15}H_{11}O_2]Cl + H_2O$. Orangegelbe Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). Wird ohne bestimmten Schmelzpunkt bei 152—153° dunkel (PE., RO., TU.; vgl. BÜ., v. SI.). Leicht löslich

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

[2]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

in Alkohol, Chloroform und salzsäurehaltigem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin (Bü., v. Si.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in verd. Alkali mit braunroter Farbe (Bü., v. Si.). Wird durch Wasser zerlegt (Bü., v. Si.). — $[C_{15}H_{11}O_2]Cl + 2H_2O$. Bräunlich-orangefarbene Krystalle (aus HCl-haltigem Wasser). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver blaugrüner Fluorescenz. Bräunlichgelb löslich in Wasser (De., v. Fell., *A.* **364**, 37). — Pikrat $[C_{15}H_{11}O_2]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus pikrinsäurehaltigem Alkohol oder Wasser). Spaltet bei längerem Erhitzen auf 100° 1 Mol.-Gew. Wasser ab (De., v. Fell., *B.* **40**, 3817; *A.* **364**, 38). Schmilzt bei 232—234° unter vorheriger Bräunung und Zersetzung (Bü., v. Si.). Bräunt sich bei schnellem Erwärmen bei 190° und beginnt allmählich zu sintern; ist bei 270° noch nicht völlig geschmolzen (De., v. Fell., *A.* **364**, 38). — $[C_{15}H_{11}O_2]Cl + AuCl_3 + H_2O$. Braungelbe Nadeln. F: 178° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser (Bü., v. Si.). — $[C_{15}H_{11}O_2]Cl + FeCl_3 + C_2H_4O_2$. Tiefgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nach vorhergehender Sinterung bei 162—163° (korr.) (De., v. Fell., *A.* **364**, 39). — $2[C_{15}H_{11}O_2]Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Tief orangefarbene Krystalle (aus Ameisensäure) (Pe., Ro., Tu.). — $2[C_{15}H_{11}O_2]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Spieße (aus Wasser). Schwärzt sich bei 240°; F: 244° (Zers.); sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig (Bü., v. Si.; vgl. Pe., Ro., Tu.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_3$. Zur Frage der Konstitution vgl. Perkin, Robinson, Turner, *Soc.* **93**, 1099; Decker, v. Fellenberg, *A.* **364**, 36. — *B.* Durch Kochen des 7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids (S. 162) mit Natriummethylat und Methyljodid (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3895). — Braunviolettes amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Alkalien (Bü., v. Si.). Fluoresciert in konzentrierter schwefelsaurer Lösung nicht (Bü., v. Si.; vgl. Pe., Ro., Tu.).

Verbindung $C_{19}H_{16}O_5$. *B.* Durch Kochen von 7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (S. 162) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3894). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Beginnt bei 160° zu schmelzen.

7-Methoxy-2-phenyl-benzopyranol-(2) $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Ist als Pseudobase der 7-Methoxy-2-phenyl-benzopyryliumsalze (s. u.) aufzufassen.

$CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] CH=CH / O—C(OH)·C_6H_5

7-Methoxy-2-phenyl-benzopyryliumsalze $[C_{16}H_{13}O_2]Ac$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Eisessiglösung von 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 242) und Acetophenon (Perkin, Robinson, Turner, *Soc.* **93**, 1099). Das Eisenchloriddoppelsalz erhält man durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 7-Methoxy-cumarin (Syst. No. 2511) und Fällung des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid (Decker, v. Fellenberg, *A.* **364**, 36). — Die Salze fluorescieren in konz. Schwefelsäure (D., v. F.) blaugrün (P., R., T.). — Eisenchloriddoppelsalz. Gelbe Krystalle. F: 125° (D., v. F.).

2. ***2-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-[1.2-chromen]***[1]***, 2-[4-Oxy-phenyl]-benzopyranol-(2)*** $C_{15}H_{12}O_3$, Formel I, vielleicht auch ***4-Oxy-ω-salicylal-acetophenon***, Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38).

I. [Benzolring] CH=CH / O—C(OH)·[Benzolring]·OH   II. [Benzolring] ·CH:CH·CO·[Benzolring]·OH / ·OH

2-Oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-[1.2-chromen][1]**, 2-[4-Methoxy-phenyl]-benzopyranol-(2)** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_4\langle{CH:CH \atop O—C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$, vielleicht auch **4-Methoxy-ω-salicylal-acetophenon** $C_6H_4<{CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \atop OH}$. Ist als Pseudobase der 2-[4-Methoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen.

2-[4-Methoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 2-[4-Methoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{16}H_{13}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — $[C_{16}H_{13}O_2]Cl + 5H_2O$. *B.* Man behandelt die siedende Lösung von 4-Methoxy-ω-salicylal-acetophenon (Bd. VIII, S. 333) in Eisessig mit Salzsäure (Perkin, Robinson, Turner, *Soc.* **93**, 1112). Durch Behandeln des Salzes $[C_{16}H_{13}O_2]Cl + HCl + H_2O$ mit Wasser (Pe., Ro., Tu.). Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 87°. — $[C_{16}H_{13}O_2]Cl + HCl + H_2O$. *B.* Man sättigt die kalte ätherische Lösung von 4-Methoxy-ω-salicylal-acetophenon mit Chlorwasserstoff (Pe., Ro., Tu., *Soc.* **93**, 1111). Orangerote Nadeln. F: 126° (Zers.). — $[C_{16}H_{13}O_2]Cl + FeCl_3$ (bei 100°). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 156° (Pe., Ro., Tu.). — $2[C_{16}H_{13}O_2]Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangerote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (Pe., Ro., Tu.).

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_3$.

1. *2.7- oder 4.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-chromen*[1]), *7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol* $C_{16}H_{14}O_3$, Formel I oder II, vielleicht auch *[2.4-Dioxy-α-methyl-benzal]-acetophenon* Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). — Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol, S. 158.

I. HO·C₆H₃<C(CH₃)=CH / O—C(C₆H₅)·OH> II. HO·C₆H₃<C(CH₃)(OH)—CH / O—C·C₆H₅> III. HO·C₆H₃(OH)·C(CH₃):CH·CO·C₆H₅

Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] $C_{16}H_{12}O_2$, Formel IV oder V. *B.* Aus 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (s. u.), gelöst in wäßrigem schwach angesäuertem Alkohol, durch Natriumacetat (BÜLOW, WAGNER, *B.* 34, 1787). — Dunkelrotes amorphes Pulver. Wird bei ca. 120° dunkelbraun und verkohlt oberhalb dieser Temperatur; leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, Essigester und Äther, unlöslich in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und blaugrüner Fluorescenz (BÜ., WA.). Löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe (BÜ., WA.). Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure entsteht 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-[1.4-chromen] (S. 134) (BÜ., WA.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Acetophenon und 2.4-Dioxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 266) (BÜ., WA.).

IV. HO·C₆H₃<C(:CH₂)—CH / O—C·C₆H₅> V. O:C₆H₃<C(CH₃)—CH / O—C·C₆H₅>

7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{16}H_{13}O_2]Ac$. — Chlorid $[C_{16}H_{13}O_2]Cl + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Resorcin und Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) in Eisessig (BÜ., WA.). Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 2.4-Dioxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 266) und Acetophenon (DECKER, v. FELLENBERG, *B.* 40, 3817). Gelbe Nadeln (aus angesäuertem 40%igem Alkohol bei raschem Abkühlen). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und blaugrüner Fluorescenz (BÜ., WA.). Färbt sich bei ca. 140° und dann bis 280° schwarz (BÜ., WA.). Wird durch Wasser dissoziiert (BÜ., WA.). — Pikrat $[C_{16}H_{13}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol (BÜ., WA.).

Anhydro-[7-methoxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] $C_{17}H_{14}O_2$.

a) Amorphe farblose Form. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Alkali auf 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) bei einer Reaktionstemperatur unterhalb 30° (BÜ., WA., *B.* 34, 1792). — Weiße Flocken. Sintert bei 120—125°. Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

b) Krystallinische farbige Form. *B.* Bei 6-stündigem Erhitzen von 2 g 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid, 3,1 g 10%iger methylalkoholischer Natriumlösung und 1 g Methyljodid im geschlossenen Rohre auf 100—110° (BÜ., WA., *B.* 34, 1793). — Braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz (aus heißem Pyridin durch siedenden Methylalkohol). Sintert bei 261—263°. Löslich in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln. In konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz löslich.

Anhydro-[7-acetoxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] $C_{18}H_{14}O_3$.

a) Amorphe farblose Form. *B.* Beim Schütteln des 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorids mit Essigsäureanhydrid und Kalilauge bei einer 30° nicht übersteigenden Reaktionstemperatur (BÜ., WA., *B.* 34, 1790). — Weißes amorphes Pulver. Sintert bei 155—160°. Leicht löslich, außer in Ligroin und kaltem Alkohol. Verwandelt sich beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in die krystallinische farbige Form.

b) Krystallinische farbige Form. *B.* Beim Kochen von 2 g 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid mit 10 g Eisessig, 3 g Essigsäureanhydrid und 2 g entwässertem Natriumacetat (BÜ., WA., *B.* 34, 1791). — Braune Blättchen mit grünem Metallglanz (aus heißem Nitrobenzol). Sintert über 300°. Löslich in heißem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, sonst unlöslich. In konz. Schwefelsäure mit stark gelbgrüner Fluorescenz löslich.

---

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

2. ***2 oder 4-Oxy-4-methyl-2-[4-oxy-phenyl]-chromen***[1], ***4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_3$, Formel I oder II, vielleicht auch ***4-Oxy-ω-[2-oxy-α-methyl-benzal]-acetophenon***, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38).

I. II. III.

Anhydro-[4-methyl-2-(4-oxy-phenyl)-benzopyranol], Phenacetein $C_{16}H_{12}O_2$, Formel IV oder V. Zur Konstitution vgl. Bülow, *B.* **36**, 732; Dilthey, *B.* **52** [1919], 1199; Di., Taucher, *B.* **53** [1920], 252; Buck, Heilbron, *Soc.* **121** [1922], 1201, 1203; **123** [1923], 2524; vgl. ferner die Angaben bei Anhydro-[7-oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol], S. 158. — *B.* Entsteht in kleiner Menge bei ca. halbstündigem Kochen von 10 g Phenol mit 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Zinkchlorid; das Produkt wird mit viel Wasser gewaschen, der Rückstand in $5^0/_0$iger Salzsäure in der Wärme gelöst und die nach 24-stündigem Stehen filtrierte Lösung mit einer zur Neutralisation nicht vollständig ausreichenden Menge Ammoniak versetzt (Rasiński, *J. pr.* [2] **26**, 54). — Carminrotes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in Alkalien (R.). Die Lösung in Säuren ist gelb, jene in Alkalien himbeerrot; doch ist die Farbe sehr unbeständig (R.). — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein in dunkelroten Prismen krystallisierendes Acetylderivat (R.; vgl. Bü., *B.* **36**, 733).

IV. V.

3. ***5'.6'-Dioxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]-dihydrid-(2.3)***[2] $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

5'.6'-Dimethoxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]-dihydrid-(2.3)[2] $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot CH_2}_{O - CH}\rangle C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des 1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-[2-oxy-benzyl]-hydrindens (Bd. VI, S. 1175) mit Eisessig (Perkin, Robinson, *Soc.* **91**, 1096). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Sintert bei 110°. Schmilzt bei ca. 120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther.

10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***5.7-Dioxy-2-phenyl-4-methylen-[1.4-chromen***[3]***]***, ***5.7-Dioxy-4-methylen-flaven***[5] $C_{16}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol], S. 181.

2. ***7.8-Dioxy-2-phenyl-4-methylen-[1.4-chromen]***[3], ***7.8-Dioxy-4-methylen-flaven***[4] $C_{16}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7.8-dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol], S. 182.

3. ***2.7- oder 4.7-Dioxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]***[2], ***7-Oxy-[indeno-1'.2':2.3-benzopyranol]***[2] $C_{16}H_{12}O_3$, Formel VI oder VII. Ist als Pseudobase der 7-Oxy-indeno-1'.2':2.3-benzopyryliumsalze (S. 166) anzusehen, vgl. S. 116.

VI. VII.

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

[3]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S 60.

[4]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_3$, vielleicht von nebenstehender Formel (vgl. die Angaben bei 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2), S. 162). *B.* Aus 7-Oxy-indeno-1′.2′:2.3-benzopyryliumchlorid (s. u.), gelöst in Wasser, durch Natriumacetat (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1102). — Rot, amorph.

7-Oxy-indeno-1′.2′:2.3-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-indeno-1′.2′:2.3-benzopyroxoniumsalze $[C_{16}H_{11}O_2]_2Ac$. Zur Konstitution vgl. SASTRY, GHOSH, *Soc.* **107** [1915], 1443, sowie die Angaben auf S. 117. — Chlorid $[C_{16}H_{11}O_2]Cl + 3H_2O$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in die Lösung von 2 g α-Hydrindon (Bd. VII, S. 360) und 2 g Resorcylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) in 30 ccm Methylalkohol oder in die Lösung von 2-[2.4-Dioxy-benzal]-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 350) in Methylalkohol (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1100). Bräunlich orangefarbene Prismen (aus methylalkoholischer Salzsäure). Färbt sich bei 105° dunkel; löslich in wenig Wasser mit gelber Farbe, die beim Verdünnen infolge Zersetzung in Salzsäure und die rote Verbindung $C_{16}H_{12}O_3$ (s. o.) in Rot übergeht; die Lösung in Schwefelsäure fluoresciert blaugrün; beim Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht α-Hydrindon (P., R., T.). — $2[C_{16}H_{11}O_2]Cl + AuCl_3$. Orangefarbige Krystalle (aus Methylalkohol + verd. Salzsäure) (P., R., T.). — $[C_{16}H_{11}O_2]Cl + AuCl_3 + 2H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag, bildet beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol und verd. Salzsäure das Salz $2[C_6H_{11}O_2]Cl + AuCl_3$ (s. o.) (P., R., T.). — $[C_{16}H_{11}O_2]Cl + FeCl_3$. Hellbraune Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 165° dunkel, schmilzt bei 171° und zersetzt sich einige Grad oberhalb dieser Temperatur (P., R., T.). — $2[C_{16}H_{11}O_2]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag (P., R., T.).

2 oder 4-Oxy-7-methoxy-[indeno-1′.2′:2.3-chromen] [1]**, 7-Methoxy-[indeno-1′.2′:2.3-benzopyranol]** [1] $C_{17}H_{14}O_3$, Formel I oder II. Ist als Pseudobase des im folgenden behandelten Salzes anzusehen (vgl. die Angaben auf S. 116).

I. II.

$[C_{17}H_{13}O_2]Cl + FeCl_3$. Zur Konstitution vgl. S. 117. *B.* Man löst 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 350) in möglichst wenig siedendem Alkohol, fügt allmählich $^1/_2$ Volum konz. Salzsäure hinzu und fällt mit überschüssiger Eisenchloridlösung (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1102). Goldorange Prismen (aus Eisessig). F: 163°. Schwer löslich in heißer Essigsäure und in Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert intensiv blaugrün.

4. ***Northebenol*** $C_{16}H_{12}O_3$, Formel III oder IV. Zur Konstitution vgl. FREUND, *B.* **30**, 1363, 1368; **38**, 3237; PSCHORR, MASSACIU, *B.* **37**, 2784; KNORR, HÖRLEIN, *B.* **40**, 3349 Anm. 2; PSCHORR, *A.* **373** [1910], 61; FREUND, *B.* **43** [1910], 2129; SIEGLITZ, KOCH, *B.* **58** [1925], 78; SCHÖPF, *A.* **452** [1927], 213 Anm.; GULLAND, VIRDEN, *Soc.* **1928**, 922. — *B.*

III. IV.

Man erhitzt Thebenol (s. u.) mit 30%iger Kalilauge, bis fast das ganze Wasser weggekocht ist, und verrührt die ausgeschiedene Masse mit dem geschmolzenen Kali (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1382). — Gelbbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 202—203°; leicht löslich in Alkohol und Aceton (F., M.). Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in 4²-Jod-1.5.6-trioxy-4-äthyl-phenanthren („Northebenoljodhydrin") (Bd. VI, S. 1142) umgewandelt (F., M.).

Thebenol $C_{17}H_{14}O_3$, Formel V oder VI. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Northebenol (s. o.). — *B.* Beim Kochen von Thebeninmethin-jodmethylat (Bd. XIII, S. 839) mit 30%iger Natronlauge (FREUND, MICHAELS, *B.* **27**, 2962; **30**, 1359, 1379). Durch Erhitzen

V. VI.

von salzsaurem Thebenin (Bd. XIII, S. 838) in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und überschüssigem Äthyljodid und Kochen des Produktes, nach Entfernung von Chlornatrium und Alkohol, mit 30%iger Natronlauge (F., M., *B.* **27**, 2962; **30**, 1360, 1380). — Rhomboeder (aus heißem Eisessig). F: 186—188°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin, Wasser, Soda und Ammoniak, löslich in Kalilauge (F., M.). Beim Verreiben mit verd. Natronlauge geht Thebenol in Lösung, es scheidet sich jedoch bald das Natriumsalz $NaC_{17}H_{13}O_3 + C_{17}H_{14}O_3$ (s. u.) aus (F., M.). Thebenol reduziert in alkoh. Lösung Silbernitrat unter Spiegelbildung (F., M.). Geht sowohl durch Zinkstaubdestillation als auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Druckrohr auf 220° in Pyren (Bd. V, S. 693) über (F., M.). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig 4^2-Jod-1.5.6-trioxy-4-äthyl-phenanthren („Northebenoljodhydrin") (Bd. VI, S. 1142) (F., M.). Wird durch Verschmelzen mit Kali in Northebenol (S. 166) verwandelt (F., M.). Geht beim Kochen in alkoh. Lösung mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat in Methebenol (s. u.), beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Thebenolacetat (s. u.) über (F., M.). — $NaC_{17}H_{13}O_3 + C_{17}H_{14}O_3$. Feinkrystallinischer Niederschlag. F: ca. 210—212° (F., M.).

Thebenolmethyläther, Methebenol $C_{18}H_{16}O_3 = OC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Northebenol, S. 166. — *B.* Beim Kochen von Thebenol (S. 166) in alkoh. Lösung mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1362, 1381). Aus Methebeninmethin-jodmethylat (Bd. XIII, S. 839) durch Erhitzen mit Kalilauge (F., HOLTHOF, *B.* **32**, 181). Durch 3—4 Minuten langes Kochen von 1.5.6-Trimethoxy-4-vinylphenanthren (Bd. VI, S. 1143) mit Eisessig oder mit Alkohol und konz. Salzsäure (PSCHORR, MASSACIU, *B.* **37**, 2790). — Rhomboedrische Tafeln (aus Eisessig). F: 133—134° (F., MI.), 135° (P., MA.). Sehr leicht löslich in Chloroform (F., MI.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{18}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 106° (P., MA.).

Thebenoläthyläther, Äthebenol $C_{19}H_{18}O_3 = OC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Northebenol, S. 166. — *B.* Aus Äthebeninmethin-jodmethylat (Bd. XIII, S. 839) beim Erhitzen mit Kalilauge oder aus Thebenol (S. 166) beim Kochen in alkoh. Lösung mit überschüssigem Äthyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 184, 185). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 103—105°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

Thebenolpropyläther, Prothebenol $C_{20}H_{20}O_3 = OC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Northebenol (S. 166). — *B.* Aus Prothebeninmethinjodmethylat (Bd. XIII, S. 839) durch Einw. von Kalilauge oder aus Thebenol durch Kochen in alkoh. Lösung mit Propyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 187, 188). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 103—105°.

Thebenolacetat $C_{19}H_{16}O_4 = OC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Northebenol, S. 166. — *B.* Beim Kochen von Thebenol (S. 166) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FREUND, MICHAELS, *B.* **30**, 1362, 1381). — Warzen (aus Ligroin). F: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol.

Brommethebenol $C_{18}H_{15}O_3Br$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Northebenol, S. 166. — *B.* Beim Versetzen der äther. Lösung von 1.5.6-Trimethoxy-

I. [Strukturformel: Phenanthrengerüst mit $O \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot O$, $O \cdot CH_2 \cdot CHBr$] II. [Strukturformel: Phenanthrengerüst mit $O \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot O$, $O \cdot CH(CH_2Br)$]

4-vinyl-phenanthren (Bd. VI, S. 1143) mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (PSCHORR, MASSACIU, *B.* **37**, 2785, 2791). — Nadeln. Schmilzt bei 148—149° zu einer sich bei 205—207° zersetzenden Flüssigkeit. Unlöslich in Alkalien.

2. 2-Oxy-2-[2-oxy-styryl]-[1.2-chromen][1]), 2-[2-Oxy-styryl]-benzopyranol-(2) $C_{17}H_{14}O_3$, Formel I, vielleicht auch Disalicylalaceton, Formel II

I. [Strukturformel: Benzolring–CH=CH–C(OH)·CH:CH·C₆H₄(OH), Ring über O geschlossen] II. [Strukturformel: $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$]

(vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 2-[2-Oxy-styryl]-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen (vgl. S. 116).

2-[2-Oxy-styryl]-benzopyryliumsalze, 2-[2-Oxy-styryl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{17}H_{13}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von überschüssigem Aceton auf Salicylaldehyd in Gegenwart von Salzsäure oder 70%iger Schwefelsäure (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 23). Man sättigt die alkoh. Lösung von

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Disalicylalaceton (Bd. VIII, S. 352) mit Chlorwasserstoff oder versetzt mit 50%iger Schwefelsäure und läßt über Nacht stehen oder erwärmt im Wasserbade (DECKER, FELSER, *B.* 41, 3002). Die Salze entstehen auch aus Dibenzospiropyran $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O}>C_6H_4$ (Syst. No. 2679) durch konz. Säuren (D., FELSER, *B.* 41, 3002, 3006). — Chlorid $[C_{17}H_{13}O_2]Cl + \frac{1}{2} HCl$ (?) (vgl. BUCK, HEILBRON, *Soc.* 121 [1922], 1204, 1205). Bronzegrün schimmernde, rote Nadeln (aus 12%iger Salzsäure). Löst sich in ¼%iger Salzsäure oder in salzsäurehaltigem Alkohol mit tiefroter Farbe (D., FELSER). Gießt man die rote Lösung des Chlorids in 10%ige Natronlauge, so schlägt die Farbe in Hellgelb um; nach vorsichtigem Erwärmen enthält die Lösung das Natriumsalz des Disalicylalacetons; neutralisiert man die nicht erwärmte alkalische Lösung mit Kohlensäure oder Essigsäure, so entsteht ein Niederschlag, der hauptsächlich aus Dibenzospiropyran besteht (D., FELSER). Letzteres entsteht auch beim Verdünnen der salzsauren Lösung des Chlorids mit Wasser auf weniger als 2% Säuregehalt, rascher auf Zusatz von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat (D., FELSER). — $[C_{17}H_{13}O_2]Cl + FeCl_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 180°. Luftbeständig (D., FELSER).

11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_3$.

1. ***2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen*** $C_{19}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hydrochinon und Benzaldehyd beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (R. MEYER, WITTE, *B.* 41, 2454). Aus 2.5.2'.5'-Tetraoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1178) nach 17-tägigem Stehen im Vakuumexsiccator über P_2O_5 (SCHORYGIN, Ж. 39, 1101; *C.* 1908 I, 823). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). Schmilzt bei 259° unter Zersetzung und Rotfärbung (R. M., W.).

HO·C6H3<CH(C6H5)/O>C6H3·OH (Formel)

Dimethyläther $C_{21}H_{18}O_3 = CH_3·O·C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{O}>C_6H_3·O·CH_3$. *B.* Beim Versetzen der alkal. Lösung von 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen mit Dimethylsulfat (R. MEYER, WITTE, *B.* 41, 2455). — Farblose Kryställchen. F: 132°.

Diäthyläther $C_{23}H_{22}O_3 = C_2H_5·O·C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{O}>C_6H_3·O·C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Lösung von 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen in alkoh. Kalilauge mit Äthylbromid (R. M., W., *B.* 41, 2455). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°.

Dibenzyläther $C_{33}H_{26}O_3 = C_6H_5·CH_2·O·C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{O}>C_6H_3·O·CH_2·C_6H_5$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen und Benzylchlorid in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (R. M., W., *B.* 41, 2455). — Nadeln (aus Benzol durch Alkohol). F: 190°.

Diacetylderivat $C_{23}H_{18}O_5 = CH_3·CO·O·C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{O}>C_6H_3·O·CO·CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (R. M., W., *B.* 41, 2454). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 200° (Zers.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2.7-Diacetoxy-9-phenyl-xanthydrol (S. 185).

Dibenzoylderivat $C_{33}H_{22}O_5 = C_6H_5·CO·O·C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{O}>C_6H_3·O·CO·C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen nach SCHOTTEN-BAUMANN (R. M., W., *B.* 41, 2455). — Nadeln (aus Eisessig). F: 237°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2.7-Dibenzoyloxy-9-phenyl-xanthydrol (S. 185).

2. ***2.9-Dioxy-9-phenyl-xanthen, 2-Oxy-9-phenyl-xanthydrol*** $C_{19}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Phenylmagnesiumbromid auf 2-Methoxy-xanthon (Syst. No. 2514) in Benzol und Äther einwirken, zieht das Produkt mit konz. Salzsäure aus, fällt das entstandene 2-Methoxy-9-phenyl-xanthyliumchlorid nach Zusatz von Essigsäure als Eisendoppelsalz, führt dieses durch Verreiben mit Wasser in 2-Methoxy-9-phenyl-xanthydrol über und erhitzt letzteres mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 120°; das so erhaltene 2-Oxy-9-phenyl-xanthyliumbromid erwärmt man mit Natronlauge und fällt die Carbinolbase mit CO_2 (DECKER, v. FELLENBERG, DINNER, *A.* 356, 312; KROPP, DECKER, *B.* 42, 579 Anm. 3, 582). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt bei ganz raschem Erhitzen bei 158—160° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, merkbar löslich in warmem Wasser (K., D.). Wird aus der Lösung in verd. Natronlauge durch konz. Natronlauge als Natriumsalz gefällt (K., D.).

C6H4<C(C6H5)(OH)/O>C6H3·OH (Formel)

2-Oxy-9-phenyl-xanthyliumsalze, 2-Oxy-9-phenyl-xanthoxoniumsalze $[C_{19}H_{13}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid. Rote Platten. Schwer löslich in kalter konzentrierter Salzsäure, leicht in heißer verdünnter Salzsäure (K., D.). — Bromid $[C_{19}H_{13}O_2]Br$. B. s. S. 168 im Artikel 2-Oxy-9-phenyl-xanthydrol. — Dunkelrote Platten. Schmilzt oberhalb 300° (unscharf) (Dunkelfärbung und Zersetzung); löslich in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Benzol, Essigester, Äther und Ligroin (K., D.). Aus der Lösung in Eisessig wird durch Wasser unter teilweiser Entfärbung die Carbinolbase gefällt (K., D.). — Jodid. Schwarzrote Platten (K., D.). — Doppelsalz mit Eisenchlorid. Dunkelrote Krystalle. F: 193—194° (korr.) (K., D.).

9-Oxy-2-methoxy-9-phenyl-xanthen, 2-Methoxy-9-phenyl-xanthydrol $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_4 <^{C(C_6H_5)(OH)}_{O}> C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* im Artikel 2.9-Dioxy-9-phenyl-xanthen. — F: 133°; leicht löslich in organischen Mitteln; gibt mit Säuren tiefrote, fluorescierende Lösungen der entsprechenden Xanthyliumsalze (Decker, v. Fellenberg, Dinner, *A.* **356**, 313; vgl. Kropp, Decker, *B.* **42**, 579 Anm. 3). Liefert beim Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 120° 2-Oxy-9-phenyl-xanthyliumbromid (s. o.) (K., D., *B.* **42**, 581).

2-Methoxy-9-phenyl-xanthyliumsalze, 2-Methoxy-9-phenyl-xanthoxoniumsalze $[C_{20}H_{15}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid. *B.* s. S. 168 im Artikel 2-Oxy-9-phenyl-xanthydrol. — $[C_{20}H_{15}O_2]Cl + FeCl_3$. Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig + konz. Salzsäure). F: 124° (Decker, v. Fellenberg, Dinner, *A.* **356**, 313; vgl. Kropp, Decker, *B.* **42**, 579 Anm. 3). Entfärbt sich mit Wasser unter Bildung der Carbinolbase (D., v. F.).

3. ***3.6-Dioxy-9-phenyl-xanthen*** $C_{19}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Resorcinbenzein (Syst. No. 2518) mit Zinkstaub und Salzsäure (Doebner, *A.* **217**, 235; vgl. v. Liebig, *J. pr.* [2] **78**, 538, 543). Beim Kochen von Resorcinbenzein mit alkoh. Kalilauge, neben 2.4-Dioxy-benzophenon (v. L., *J. pr.* [2] **78**, 541; vgl. v. L., *J. pr.* [2] **85** [1912], 97, 248, 254). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol durch Wasser) (D.; vgl. v. L., *J. pr.* [2] **78**, 538); benzolhaltige Blättchen oder Prismen (aus Benzol) (v. L.). F: 170—171° (D.; v. L.). Leicht löslich in Alkohol (D.; v. L.), Äther und Eisessig, schwer in Wasser (D.). Wird durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium wieder in Resorcinbenzein übergeführt (D.).

HO·[C₆H₃]<CH(C₆H₅), O>[C₆H₃]·OH

Dimethyläther $C_{21}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 <^{CH(C_6H_5)}_{O}> C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 g 3.6-Dioxy-9-phenyl-xanthen mit 15 g 33%iger Kalilauge und 10 g Dimethylsulfat bei 100° (v. Liebig, *J. pr.* [2] **78**, 543). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 126°.

Diacetylderivat $C_{23}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3 <^{CH(C_6H_5)}_{O}> C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dioxy-9-phenyl-xanthen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. Liebig, *J. pr.* [2] **78**, 543). Beim Kochen von Resorcinbenzein mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Gegenwart von Zinkstaub (v. L., *J. pr.* [2] **78**, 542; vgl. v. L., *J. pr.* [2] **85** [1912], 255; *B.* **47** [1914], 2597; Pope, *Soc.* **105** [1914], 258). — F: 184° (v. L.).

4. ***3.9-Dioxy-9-phenyl-xanthen, 3-Oxy-9-phenyl-xanthydrol*** $C_{19}H_{14}O_3$, Formel I.

I. [C₆H₄]<C(C₆H₅)(OH), O>[C₆H₃]·OH   II. [C₆H₄]<C(C₆H₅), O>[C₆H₃]:O

Anhydroverbindung, 9-Phenyl-fluoron $C_{19}H_{12}O_2$, Formel II, s. Syst. No. 2471.

9-Oxy-3-methoxy-9-phenyl-xanthen, 3-Methoxy-9-phenyl-xanthydrol $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_4 <^{C(C_6H_5)(OH)}_{O}> C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

3-Methoxy-9-phenyl-xanthyliumsalze, 3-Methoxy-9-phenyl-xanthoxoniumsalze $[C_{20}H_{15}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 117. — Chlorid. *B.* Man erhält das Chlorid in Form seines Eisendoppelsalzes durch Einw. von 3-Methoxy-xanthon (Syst. No. 2514) auf Phenylmagnesiumbromid, Ausziehen mit Salzsäure und Fällen der mit Essigsäure versetzten Lösung mit $FeCl_3$ (Decker, v. Fellenberg, Dinner, *A.* **356**, 314; vgl. Kropp, Decker, *B.* **42**, 579 Anm. 3). Liefert mit Salzsäure im Druckrohr bei 170° eine rote, gelb fluorescierende Lösung von 3-Oxy-9-phenyl-xanthyliumchlorid, aus der durch Alkalilauge 9-Phenyl-fluoron gefällt wird (K., De., *B.* **42**, 583). — $[C_{20}H_{15}O_2]Cl + FeCl_3$. Tiefrote Nadeln. F: 154° (De., v. F.).

12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. **2.7-Dioxy-2.4-diphenyl-[1.2-chromen]**[1]), **7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-(2)** $C_{21}H_{16}O_3$, Formel I, vielleicht auch **γ-Oxo-$\alpha.\gamma$-diphenyl-α-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen**, Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Hydrat des Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranols] $C_{21}H_{14}O_2$ (s. u.) und als Pseudobase der 7-Oxy-

I. HO· ... C(C_6H_5)=CH ... O ... C(C_6H_5)·OH   II. HO· ... ·C(C_6H_5):CH·CO·C_6H_5 ... ·OH

2.4-diphenyl-benzopyryliumsalze $[C_{21}H_{15}O_2]Ac$ (s. u.) anzusehen. Vgl. die Angaben auf S. 116, 117. — 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid wird durch Kochen in $90^0/_0$iger Essigsäure mit Zinkstaub in 7-Oxy-2.4-diphenyl-chroman (S. 144) übergeführt (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2383). Bei der Destillation des Chlorids mit $10^0/_0$iger Kalilauge bilden sich Acetophenon, 4-Benzoyl-resorcin (Bd. VIII, S. 312) und geringe Mengen Benzoesäure (B., v. S., *B.* **34**, 2374).

Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] $C_{21}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 202; vgl. auch KEHRMANN, RIEDER, *Helv. chim. Acta* **9** [1926], 497). *B.* Aus dem

O: ... C(C_6H_5)—CH ... O ... C·C_6H_5

Chlorid $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + HCl$ (s. u.) in Wasser durch Natriumacetat (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 202; vgl. BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2374). Aus dem Chlorid $[C_{21}H_{15}O_2]Cl$ (s. u.) durch Erhitzen mit Nitrobenzol auf 200° oder durch Behandlung in Nitrobenzollösung mit molekularem Silber (G., C.). — Rote Krystalle (aus Chloroform + Benzol). Löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton (G., C.).

7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumsalze (7-Oxy-2.4-diphenyl-phenopyryliumsalze), 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{21}H_{15}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. DECKER, v. FELLENBERG, *B.* **40**, 3817 sowie die Angaben auf S. 117. — $[C_{21}H_{15}O_2]Cl$. *B.* Aus dem Chlorid $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + HCl$ (s. u.) durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Durchleiten eines trocknen Luftstromes durch seine Lösung in Nitrobenzol (G., C., *A.* **370**, 201) oder beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator (B., v. S., *B.* **34**, 2382). Orangegelbe Krystalle. — $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + 3H_2O$. *B.* s. das Chlorid $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + HCl$ (s. u.). Orangefarbene Nadeln (aus HCl-haltigem $50^0/_0$igem Alkohol oder aus Eisessig). Färbt sich oberhalb 200° dunkel; löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz; löslich in verd. Alkali mit tiefbraunroter Farbe (B., v. S., *B.* **34**, 2373). Wird in schwach salzsäurehaltigem Wasser hydrolisiert (B., v. S.). Gibt beim Aufbewahren an der Luft oder im Vakuum über Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen auf 80° Wasser und auch HCl ab (B., v. S.). Gibt beim 6-stündigen Erhitzen mit reiner Salzsäure (D: 1,195) im geschlossenen Rohr auf 110—120° das Chlorid $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + HCl$ (s. u.) (B., v. S.). — $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + HCl$. *B.* Entsteht nach GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 200 direkt durch Kondensation von Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) mit Resorcin unter Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Eisessig, nach BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2374 durch 6-stündiges Erhitzen des bei dieser Kondensation direkt von ihnen erhaltenen Chlorids $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + 3H_2O$ (s. o.) mit reiner Salzsäure (D: 1,195) im geschlossenen Rohr bei 110—120°. Ockergelbe Spieße (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Färbt sich von etwa 120° an orangerot und zersetzt sich allmählich zwischen 140° und 170° (B., v. S.). Löslich in Chloroform und Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Benzol (G., C.). Verliert leicht 1 HCl (B., v. S.; G., C.). $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + C_2H_4O_2$. *B.* Aus dem Chlorid $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + HCl$ (s. o.) durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Eisessig (G., C., *A.* **370**, 202). — Sulfat $[C_{21}H_{15}O_2]O \cdot SO_3H + 3H_2O$. Orangerote Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei mehrstündigem Erhitzen auf 90° (B., v. S., *B.* **34**, 2377). — Pikrat $[C_{21}H_{15}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$. Gelbe Nädelchen (aus angesäuertem Alkohol). Schwärzt sich von 200° an, beginnt bei etwa 260° sich zu zersetzen; unlöslich in Wasser und Äther (B., v. S., *B.* **34**, 2377). — $[C_{21}H_{15}O_2]Cl + AuCl_3 + H_2O$. Rote viereckige Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen allmählich dunkel und schmilzt bei 236° unter Zersetzung (B., v. S., *B.* **34**, 2378). — $2[C_{21}H_{15}O_2]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Beginnt oberhalb 200° sich langsam zu zersetzen, bei 235° erfolgt plötzliche Zersetzung; unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Chloroform (B., v. S., *B.* **34**, 2377).

Verbindung $C_{21}H_{16}O_3Br_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromdämpfen in die Lösung des 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorids in Eisessig (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2381). — Braunrote metallglänzende Spieße (aus Alkohol + Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 240°.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Unlöslich in Äther, schwer löslich in Eisessig, leicht in siedendem Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Wird beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig zu einem bromfreien Körper reduziert.

Dimethyläther des 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyranols-(2) $C_{23}H_{20}O_3 = OC_{21}H_{14}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 1,5 g 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid in 5,4 g 5% Natrium enthaltendem Methylalkohol mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid etwa 2 Stunden unter Rückfluß (B., v. S., *B.* **34**, 2380). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol), die sich an Luft und Licht gelb färben. F: 104°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin; unlöslich in Wasser und Alkali. Die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt lebhafte gelbgrüne Fluorescenz. Ähnlich fluoresciert die eisessigsaure, weit schwächer die alkoh. Lösung.

Monoacetylderivat des 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyranols-(2) (?) $C_{23}H_{18}O_4$. *B.* Aus dem Diacetylderivat (s. u.) bei schnellem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure bis zum eben beginnenden Sieden (B., v. S., *B.* **34**, 2379). — Rote Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Alkalilaugen. Die schwach gelb gefärbte Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

Diacetylderivat des 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyranols-(2) (?) $C_{25}H_{20}O_5$. *B.* Man kocht 5 g 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid und 5 g geschmolzenes Natriumacetat mit 10 g Eisessig und etwas mehr als der berechneten Menge Acetanhydrid 15—20 Minuten am Rückflußkühler (B., v. S., *B.* **34**, 2378). — Rote Nadeln. F: 110—112° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Wasser und Laugen. Die gelb gefärbte Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt grüne Fluorescenz.

Dibenzoylderivat des 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyranols-(2) (?) $C_{35}H_{24}O_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 g 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid in einer 3 At.-Gew. Natrium entsprechenden 5%igen methylalkoholischen Natronlauge unter Kühlung und Schütteln tropfenweise mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, gibt Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzu und filtriert (B., v. S., *B.* **34**, 2379). — Tief rubinrote prismatische Krystalle, die goldiggrünglänzend schimmern. Zersetzt sich oberhalb 110°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, in Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Wasser und Alkalien. Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

8-Nitroso-7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-(2) (?) $C_{21}H_{15}O_4N$. *B.* Bei vorsichtigem Zufügen von einer 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit entsprechenden Menge einer 20%igen Natriumnitritlösung zu einer Lösung von 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid in Eisessig unter Kühlung (B., v. S., *B.* **34**, 2382). — Scharlachrote Nädelchen (aus 50%igem Alkohol). Erweicht bei 135° und ist bei 158° geschmolzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig; löslich in verd. Alkalien mit rotgelber Farbe; wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 wieder gefällt. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach grünlich. Zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_3$.

1. ***2.7- oder 4.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-chromen*** [1]**, *7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol*** $C_{22}H_{18}O_3$, Formel I oder II, vielleicht auch ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-β-[2.4-dioxy-phenyl]-β-butylen,*** Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Hydrat des Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranols] $C_{22}H_{16}O_2$ (s. u.) und als Pseudobase der 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumsalze $[C_{22}H_{17}O_2]Ac$ (S. 172) anzusehen. Vgl. die Angaben auf S. 116, 117. — Zur Formulierung der hier behandelten Verbindungen s. die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

I. HO·C₆H₃ $<$ C(CH₂·C₆H₅)=CH ; O—C(C₆H₅)·OH $>$

II. HO·C₆H₃ $<$ C(CH₂·C₆H₅)(OH)—CH ; O—C·C₆H₅ $>$

III. HO·C₆H₃(OH)·C(CH₂·C₆H₅):CH·CO·C₆H₅

Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{22}H_{16}O_2$, Formel IV oder V. *B.* Durch Zufügen einer alkoh. Natriumacetatlösung zu einer stark verdünnten alkoholischen Lösung von 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (S. 172) (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **35**, 1521). — Rote Flocken. Liefert durch Aufspaltung in alkal. Lösung Acetophenon, ω-Phenyl-resacetophenon (Bd. VIII, S. 320), Resorcin und geringe Mengen Benzoesäure.

IV. HO·C₆H₃ $<$ C(:CH·C₆H₅)—CH ; O—C·C₆H₅ $>$

V. O:C₆H₃ $<$ C(CH₂·C₆H₅)=CH ; O—C·C₆H₅ $>$

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen“ und „1.4-Chromen“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{22}H_{17}O_2]Ac$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Kondensation von ω-Phenacetyl-acetophenon (Bd. VII, S. 773) mit Resorcin in Eisessig, unter Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **35**, 1519). — Chlorid $[C_{22}H_{17}O_2]Cl + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln. Zersetzt sich zwischen 120—202°. Verliert sein Krystallwasser und einen Teil HCl beim Liegen an der Luft, rascher im Vakuum. Löslich in heißem salzsäurehaltigem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther; löslich in konz. Schwefelsäure unter Salzsäureabspaltung mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Durch Wasser dissoziierbar. — Pikrat $[C_{22}H_{17}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Braungelbe Nadeln. F: 208° (Zers.). Unlöslich in organischen Mitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelblichgrüner Fluorescenz.

Anhydro-[7-methoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{23}H_{18}O_2 = OC_{22}H_{15} \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch 2—3-stündiges Kochen von 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Natriummethylat und Methyljodid (B., G., *B.* **35**, 1523). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser und in kalter Natronlauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Anhydro-[7-acetoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{24}H_{18}O_3 = OC_{22}H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) und Essigsäureanhydrid durch mehrstündiges Kochen bei Gegenwart von wenig Eisessig und Natriumacetat (B., G., *B.* **35**, 1522). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—127°. Löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser und Natronlauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Liefert durch Kochen mit Zinkstaub und einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid 7-Acetoxy-2-phenyl-4-benzyl-[1.4-chromen] (S. 145).

Anhydro-[7-benzoyloxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{29}H_{20}O_3 = OC_{22}H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine konz. Lösung des 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorids (s. o.) mit überschüssiger 2%iger alkoholischer Natriumäthylatlösung und benzoyliert das sich ausscheidende Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] nach SCHOTTEN-BAUMANN (B., G., *B.* **35**, 1523). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in heißem Alkohol, Äther und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Wasser und Natronlauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Anhydro-[8-nitroso-7-oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{22}H_{15}O_3N$. *B.* Aus 7-Oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (B., G., *B.* **35**, 1524). — Rotes Pulver. F: 172° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich; löslich in Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit roter Farbe ohne Fluorescenz.

2. ***Dioxy-Verbindung*** $C_{22}H_{18}O_3 = (HO)_2C_{14}H_7(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (mit O-Brücke zwischen $C_{14}H_7$ und CH_2).

Monomethyläther, „Phenyldihydrothebenol" $C_{23}H_{20}O_3 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_{14}H_4(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (mit O-Brücke) s. bei Thebain, Syst. No. 4786.

3. 2.7-oder 4.7-Dioxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-chromen[1]**, 7-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol** $C_{23}H_{20}O_3$, Formel I oder II, vielleicht auch **δ-Oxo-α.δ-diphenyl-β-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-β-butylen**, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der im

I. (Benzolring mit CH_3 und $HO \cdot$; $C(CH_2 \cdot C_6H_5){=}CH$; $—O—C(C_6H_5) \cdot OH$)

II. (Benzolring mit CH_3 und $HO \cdot$; $C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH)—CH$; $—O—C \cdot C_6H_5$)

III. (Benzolring mit CH_3, $HO \cdot$ und $\cdot OH$; $\cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$)

folgenden behandelten Salze anzusehen (vgl. S. 116). — Zur Formulierung vgl. die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158); vgl. ferner BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1795. Nach den Untersuchungen von LUDWINOWSKY, TAMBOR (*B.* **39**, 4038) sind die Hydroxylgruppe in 7 und die Methylgruppe in 5 vielleicht miteinander zu vertauschen.

7-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{23}H_{19}O_2]Ac$. *B.* Das Chlorid entsteht

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

aus ω-Phenacetyl-acetophenon (Bd. VII, S. 773) und Orcin (Bd. VI, S. 882) in Eisessig unter Durchleiten eines trocknen Chlorwasserstoffstromes (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **35**, 1807). — $[C_{23}H_{19}O_2]Cl + 4 H_2O$. Orangerote Nadeln (aus verdünnter alkoholischer Salzsäure). Wird ziemlich leicht dissoziiert. Löslich in Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. — Pikrat $[C_{23}H_{19}O_2]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 181°. — $[C_{23}H_{19}O_2] \cdot CN + 2 HCN + Co(CN)_3 + H_2O$. Rote Blättchen. Verharzt gegen 200°.

Anhydro-[7-methoxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{24}H_{20}O_2 = OC_{23}H_{17} \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 7-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyrylium-chlorid mit Natriumalkoholat und Methyljodid (B., G., *B.* **35**, 1809). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 141—145°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in heißem Alkohol, siedendem Eisessig, Chloroform und Benzol; unlöslich in Natronlauge.

Anhydro-[7-acetoxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{25}H_{20}O_3 = OC_{23}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man läßt 7-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin (3:22) kurze Zeit stehen und fällt mit Wasser (B., G., *B.* **35**, 1809). — Gelbe Nadeln. F: 134°. Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nicht.

Anhydro-[7-benzoyloxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{30}H_{22}O_3 = OC_{23}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-benzyl-benzopyrylium-chlorid mit Benzoylchlorid und Alkali nach SCHOTTEN-BAUMANN (B., G., *B.* **35**, 1809). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 134—136°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst leicht löslich in organischen Mitteln; unlöslich in Wasser und Alkali; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nicht.

13. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_3$.

Dioxy-phenyl-benzal-chromen, Dioxy-benzal-flaven $C_{22}H_{16}O_3 = (HO)_2C_6H_2 \langle {C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH \atop O \text{———} C \cdot C_6H_5} \rangle$. Vgl. hierzu Anhydro-[dioxy-phenyl-benzyl-benzopyranol] und Derivate, S. 188, 189.

14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{18}O_3$.

1. *9-Oxy-9-[4-oxy-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthen, 9-[4-Oxy-phenyl]-1.2; 7.8-dibenzo-xanthydrol, 4-[4-Oxy-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyranol-(4)]*[1] $C_{27}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel.

9-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol $C_{28}H_{20}O_3 = C_{10}H_6 \langle {C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \atop O} \rangle C_{10}H_6$. *B.* Durch Eintragen von Bleidioxyd in die Lösung von 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen (S. 151) in siedendem Eisessig und ½-stündiges Kochen des Produktes (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 172). — Farblose Krystalle (aus Chloroform, Benzol oder Eisessig). Gibt mit Acetylchlorid das farblose Chlorid (s. u.); beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung entsteht das farbige Chlorid (s. u.).

Farbloses Chlorid $C_{28}H_{19}O_2Cl$. Zur Konstitution vgl. die Angaben im Artikel 9-Phenyl-xanthydrol, S. 138. — *B.* Aus 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol (s. o.) und Acetylchlorid (G., C., *A.* **370**, 173). Aus dem farbigen Chlorid $[C_{28}H_{19}O_2]Cl + HCl$ (s. u.) beim Hindurchleiten eines trocknen Luftstromes durch die Lösung in heißem Benzol (G., C.). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Löslich in Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.

Farbige Salze, 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthyliumsalze, 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthoxoniumsalze $[C_{28}H_{19}O_2]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{28}H_{19}O_2]Cl + HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Chlorwasserstoff in eine mit Acetylchlorid versetzte benzolische Lösung von 9-[4-Methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol (G., C., *A.* **370**, 172). Tiefrote Krystalle. Wird bei 170° heller und schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Liefert in heißem Benzol beim Durchleiten von Luft das farblose Chlorid (S. 173). — Perchlorat $[C_{28}H_{19}O_2]O\cdot ClO_3$. Dichroitische dunkelrote Krystalle (G., C.). — Sulfat $[C_{28}H_{19}O_2]O\cdot SO_3H + {}^1/_2H_2SO_4$. Hellrote Nadeln. F: 145° (G., C.). — $[C_{28}H_{19}O_2]Cl + ZnCl_2$. Rote Krystalle (aus Essigester) (G., C.). — $[C_{28}H_{19}O_2]Cl + SnCl_4$. Rote Krystalle (aus Benzol) (G., C.). — $[C_{28}H_{19}O_2]Cl + FeCl_3$. Rote Krystalle. F: 235—237° (G., C.).

2. ***9-[2.4-Dioxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-[2.4-Dioxy-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran]***[1]) $C_{27}H_{18}O_3$, Formel I. *B.* Aus Resorcin

I. [Strukturformel: OH, ·OH, CH, O]

II. $O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ (HO· ·OH)

und 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) in Eisessig, neben 4.6-Bis-[dibenzo-xanthyl]-resorcin, Formel II (Syst. No. 2733) (Fosse, Robyn, *C. r.* **140**, 1540). — Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Löslich in wäßr. Alkalien.

Diacetylderivat $C_{31}H_{22}O_5 = C_{10}H_6<^{CH[C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]}_{O}>C_{10}H_6$. *B.* Aus 9-[2.4-Dioxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen und Essigsäureanhydrid (F., R., *C. r.* **140**, 1540). — Krystalle (aus Toluol). F: 230—231°.

3. ***9-[3.4-Dioxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-[3.4-Dioxy-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran]***[1]) $C_{27}H_{18}O_3$, Formel III.

9-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 4-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyran][1]) $C_{28}H_{20}O_3$, Formel IV. *B.* Man erhitzt 6 g

III. [Strukturformel: OH, ·OH, CH, O]

IV. $O<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$

β-Naphthol mit 3 g Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und 6 ccm Eisessig 10 Stunden im Druckrohre auf 190—200° (Rogow, *B.* **33**, 3536). Aus 1.2; 7.8-Dibenzo-xanthyliumbromid (S. 146) und Guajacolnatrium (Fosse, *C. r.* **137**, 860). — Prismen (aus Eisessig). F: 211° (R.), 210° (F.). Schwer löslich in Ligroin und Äther, sonst leicht löslich in organischen Solvenzien (R.). Unlöslich in Natronlauge (R.; F.), löslich in alkoh. Kalilauge (F.). Löslich in warmer Schwefelsäure mit hellroter Farbe und grünlicher Fluorescenz (R.).

2. 2.5-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-furan $C_{30}H_{24}O_3$ =

$(C_6H_5)_2C(OH)\cdot \overset{HC\text{—}CH}{\overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}}\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Durch langsames Eintragen von Furan-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 2595), gelöst in trocknem Äther, in eine äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung; man kocht noch 4 Stunden und zersetzt das Produkt nach mehrstündigem Stehen mit essigsäurehaltigem Wasser (Hale, McNally, Pater, *Am.* **35**, 74). — Farblose Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 165,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Wird durch starke Mineralsäuren zersetzt.

2.5-Bis-[α-methoxy-benzhydryl]-furan $C_{32}H_{28}O_3 = OC_4H_2[C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von gepulvertem Kaliumhydroxyd in ein Gemisch von 2.5-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-furan und Methyljodid unter Eiskühlung (H., McN., P., *Am.* **35**, 75). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 88,2° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Aceton und Ligroin, schwer in Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.5-Bis-[α-äthoxy-benzhydryl]-furan $C_{34}H_{32}O_3 = OC_4H_2[C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-furan, Äthyljodid und festem Kaliumhydroxyd analog der voran-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

gehenden Verbindung (H., McN., P., *Am.* 35, 76). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 171° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

3. 2.5-Bis-[α-oxy-β.β'-diphenyl-isopropyl]-furan $C_{34}H_{32}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)_2$ (HC——CH). *B.* Durch allmähliches Eintragen von Furan-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 2595), gelöst in trocknem Äther, in eine äther. Benzylmagnesiumchlorid-Lösung; man kocht noch 3 Stunden und zersetzt das Produkt nach kurzem Stehen mit essigsäurehaltigem Wasser (Hale, McNally, Pater, *Am.* 35, 77). — Hellgelbe, angenehm riechende viscose Masse. Wird bei tiefer Temperatur fest und schmilzt bei 5—6°. Siedet unter einem Druck von 30 mm bei 193—195° unter beträchtlicher Zersetzung. D^{27}: 1,126. Ziemlich beständig. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin und Wasser.

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_4$.

1. 2.3.4-Trioxy-furantetrahydrid $C_4H_8O_4$ = $\begin{matrix}HO\cdot HC——CH\cdot OH\\ H_2C\cdot O\cdot CH\cdot OH\end{matrix}$. Als solches ist die cyclo-Form der Aldotetrosen zu bezeichnen, die gemäß der Systematik dieses Handbuches auf Grund ihrer acyclischen Formel $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ Bd. I, S. 855 bis 856 eingeordnet sind.

Triacetyl-l-erythrose $C_{10}H_{14}O_7$ s. Bd. II, S. 157.

2. 3.4.5-Trioxy-pyrantetrahydrid $C_5H_{10}O_4$ = $\begin{matrix}HO\cdot HC\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot OH\\ H_2C——O——CH_2\end{matrix}$. Als Derivate sind auf Grund neuerer Forschungen die in Bd. II, S. 158 aufgeführten Acetohalogenarabinosen $C_{11}H_{15}O_7Hlg$ anzusehen.

3. Trioxy-oxido-heptan von unbekannter Ringgröße, **Anhydrid des Heptan-pentols-(1.2.4.6.7)** $C_7H_{14}O_4 = OC_7H_{11}(OH)_3$. *B.* Aus dem bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Diallylcarbinol in wäßr. Lösung bei 0° entstehenden Dichlorheptantriol (Bd. I, S. 522) durch Einengen seiner wäßr. Lösung unter Zusatz von Ätzkali oder durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd (Reformatski, Ж. 21, 297, 298; *J. pr.* [2] 41, 56, 57). Das Triacetylderivat (s. u.) entsteht beim Erhitzen des Acetats des 1.2.6.7-Tetrabrom-heptanols-(4) (Bd. II, S. 134) mit Silberacetat und Eisessig (Saizew, Ж. 8, 350; *A.* 185, 138; Dijew, Ж. 17, 516; *J. pr.* [2] 35, 21); man verseift das Triacetat durch Erhitzen der alkoholischen mit HCl gesättigten Lösung auf dem Wasserbade unter Druck (S.) oder durch Kochen mit Barytwasser (D.). — Dickes, farbloses Öl von süßlichem, brennendem Geschmack (S.; D.). Erstarrt zum Teil bei jahrelangem Aufbewahren im Exsiccator (R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (S.; D.; R.). — Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (R.). Nimmt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 180° Wasser auf (R.). Oxydation mit Salpetersäure: R. Wird durch Natriumamalgam in schwach saurer Lösung nicht verändert (R.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst das zugehörige Triacetylderivat $C_{13}H_{20}O_7$ (s. u.) und dann das Pentaacetat des Heptan-pentols-(1.2.4.6.7) (Bd. II, S. 150) (R.). Beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 100—120° wird das Pentabenzoat des Heptan-pentols-(1.2.4.6.7) (Bd. IX, S. 145) erhalten (R.).

Triacetylderivat $C_{13}H_{20}O_7 = OC_7H_{11}(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trioxy-oxido-heptan (s. o.) und Essigsäureanhydrid im Druckrohr beim 8-stündigen Erhitzen auf 150° (Reformatski, Ж. 21, 300; *J. pr.* [2] 41, 59). Eine weitere Bildung s. im vorhergehenden Artikel. — Flüssig. Erstarrt zum Teil bei langem Stehen im Exsiccator (R.). Siedet unter 130—140 mm Druck zwischen 250° und 270°; D_0^0: 1,1858; D_{20}^{20}: 1,1675 (R.); D_0^0: 1,1801; D_{20}^{20}: 1,1642 (Dijew, Ж. 17, 515; *J. pr.* [2] 35, 20). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (R.).

4. Verbindungen $C_{10}H_{20}O_4$.

1. ***Trioxy-oxido-dimethyl-octan*** $C_{10}H_{20}O_4$ ***aus Geranioldioxyd.*** *B.* Geranioldioxyd (Syst. No. 2692) lagert in wäßr. Lösung in Gegenwart von Säuren Wasser an, die so erhaltene dickflüssige Masse scheidet nach längerem Stehen Krystalle eines Dihydrats $OC_{10}H_{17}(OH)_3 + 2H_2O$ (F: 94,5—95,5°) ab; krystallisiert man dieses bei Abschluß von Feuchtigkeit (aus Essigester) um, so erhält man die Verbindung $OC_{10}H_{17}(OH)_3$ neben einer kleinen Menge einer bei 163—164° schmelzenden isomeren Verbindung (PRILESHAJEW, Ж. **44** [1912], 617, 618; *C.* **1912** II, 2091; vgl. auch *B.* **42**, 4813). — Prismen. Monoklin; F: 145—146° (P., Ж. **44**, 618). — Gibt mit Essigsäureanhydrid bei 150° ein Triacetylderivat (Kp_{14}: 189,5—190°) (P., Ж. **44**, 619).

2. ***Trioxy-oxido-dimethyl-octan*** $C_{10}H_{20}O_4$ ***aus Linalooldioxyd.*** *B.* Aus Linalooldioxyd (Syst. No. 2692) durch Hydratation (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4813; Ж. **44**, 626; *C.* **1912** II, 2091). — Kp_{25}: 210—212° (P., *B.* **42**, 4813); Kp_{26}: 210—212° (P., Ж. **44**, 626).

2. Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_4$.

2.3.7-Trioxy-cumaran(?)[1]) $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 362; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2781. — *B.* Aus dem Glyoxal-diäthylacetal-o-phenylenacetal $C_6H_4<^{O}_{O}>CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 2742) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (HESSE, *B.* **31**, 599). — Krystalle. Monoklin (ZIRNGIEBL, *B.* **31**, 599). F: 131° (H.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Toluol, schwer in Eisessig und Benzol; löslich in Alkalien; die Lösungen werden durch $FeCl_3$ tiefblau (H.). — Beim 12-stündigen Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° entsteht in sehr geringer Menge eine ätherunlösliche Verbindung $C_8H_6O_3$[2]), die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 189° krystallisiert und in alkoh. Lösung von $FeCl_3$ nicht gefärbt wird (H.).

[Formel: Benzolring mit HO, O-Brücke, CH·OH / CH·OH (?)]

3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_8H_6O_4$.

1. ***3.4.6-Trioxy-cumaron***[3]) bezw. ***4.6-Dioxy-3-oxo-cumaran, 4.6-Dioxy-cumaranon*** $C_8H_6O_4$, Formel I bezw. II.

[Formel I: HO, HO·, C·OH, CH, O — Formel II: HO, HO·, CO, CH₂, O]

3-Oxy-4.6-dimethoxy-cumaron[3]) bezw. **4.6-Dimethoxy-3-oxo-cumaran, 4.6-Dimethoxy-cumaranon** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{C(OH)}_{O}>CH$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{O}>CH_2$. *B.* Bei ganz kurzem Erwärmen von fein verteiltem ω-Chlor-2-oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 395) mit 1 Mol.-Gew. Soda (FRIEDLÄNDER, SCHNELL, *B.* **30**, 2153). — Nadeln (aus Wasser). F: 136—138°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. Wird durch FEHLINGsche Lösung intensiv rotviolett gefärbt.

2. ***3.6.7-Trioxy-cumaron***[3]) bezw. ***6.7-Dioxy-3-oxo-cumaran, 6.7-Dioxy-cumaranon*** $C_8H_6O_4$, Formel III bezw. IV, ***Anhydroglykopyrogallol, Anhydroglykogallol.*** *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-gallacetophenon (Bd. VIII, S. 394) mit Calciumcarbonat und Wasser (NENCKI, Ж. **25**, 124; *B.* **26** Ref., 588; **27**, 2737; FEUERSTEIN, BRASS, *B.* **37**, 818; vgl. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 857). Aus ω-Chlor-gallacetophenon durch $5^0/_0$ige Kalilauge oder durch Barytwasser im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbad, neben Gallacetophenon (BRUHNS, *B.* **34**, 98). — Prismatische Kryställchen (aus Wasser), gelbliche Krystalldrusen (aus absol. Alkohol). F: 224° (Zers.) (N.), 229° (FEU., BRASS, *B.* **37**, 819). Ziemlich leicht löslich in der Wärme in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther; die Lösungen in verd. und in konz. Natronlauge sind in der Kälte gelb; beim Erwärmen wird die Lösung in verd. Natronlauge

[Formel III: HO·, HO, C·OH, CH, O — Formel IV: HO·, HO, CO, CH₂, O]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

[2]) Vgl. hierzu das von MOSIMANN, YAMBOR, *B.* **49** [1916], 1259 beschriebene bei 189° schmelzende 7-Oxy-2-oxo-cumaran $HO\cdot C_6H_3<^{CH_2}_{O}>CO$.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

olivgrün, die in konzentrierter braun; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen farblos (FEU., BRASS, *B.* **37**, 819). — Anhydroglykogallol gibt mit gewöhnlicher oder ammoniakalischer Silbersalzlösung zunächst ein dunkelgrünes Silbersalz, das schon in der Kälte, besser bei gelindem Erwärmen unter Bildung von metallischem Silber zersetzt wird (FEU., BRASS, *B.* **37**, 819). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Anhydroglykogallol und Benzaldehyd in verd. Alkohol mit überschüssiger starker Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht 6.7-Dioxy-2-benzal-cumaranon (Syst. No. 2536) (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 879; KESSELKAUL, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 1888; CASSELLA & Co., D. R. P. 89602; *Frdl.* **4**, 363; vgl. WOKER, v. Ko., TAMBOR, *B.* **36**, 4235). Dieselbe Verbindung entsteht bei der Kondensation von Anhydroglykogallol mit Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Kalilauge (KE., v. Ko.). Anhydroglykogallol gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 3-Oxy-6.7-diacetoxy-cumaron (s. u.) (FEU., BRASS, *B.* **37**, 820). Beim Erhitzen von Anhydroglykogallol mit Isatin und konz. Salzsäure entsteht Gallorubin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4300) (FRIE., RÜDT, *B.* **29**, 1752; FEU., BRASS, *B.* **37**, 827). — $PbC_8H_4O_4$ (FEU., BRASS, *B.* **37**, 820).

[Formel: HO, HO — Benzolring —CO OC—NH— Benzolring; —O—C═C—]

3-Oxy-6.7-dimethoxy-cumaron[1]) bezw. **6.7-Dimethoxy-3-oxo-cumaran, 6.7-Dimethoxy-cumaranon** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_8H_4O_2$. *B.* Aus ω-Chlor-gallacetophenon und Methyljodid in Methylalkohol beim 2-tägigen Erhitzen unter tropfenweisem Zusatz von Kalilauge (PERKIN, WILSON, *Soc.* **83**, 137). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. — Bei der Kondensation mit 1 Mol.-Gew. Protocatechualdehyd in siedendem Alkohol in Gegenwart von Salzsäure entsteht 6.7-Dimethoxy-2-[3.4-dioxy-benzal]-cumaranon (Syst. No. 2568).

3-Oxy-6.7-diacetoxy-cumaron[1]) bezw. **6.7-Diacetoxy-3-oxo-cumaran, 6.7-Diacetoxy-cumaranon** $C_{12}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_8H_4O_2$. *B.* Aus Anhydroglykogallol, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (FEUERSTEIN, BRASS, *B.* **37**, 820). — Fast farblose Nädelchen (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Wird von Alkalien erst beim Erhitzen vollständig verseift.

3-Oxy-6.7-bis-chloracetoxy-cumaron[1]) bezw. **6.7-Bis-chloracetoxy-3-oxo-cumaran, 6.7-Bis-chloracetoxy-cumaranon** $C_{12}H_8O_6Cl_2 = (CH_2Cl\cdot CO\cdot O)_2C_8H_4O_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Anhydroglykogallol mit je 2 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid und Natronlauge unter Kühlung (FEUERSTEIN, BRASS, *B.* **37**, 820). — Weiße Blättchen (aus Ligroin). F: 168°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_4$.

1. *2.5.7- oder 4.5.7-Trioxy-2.4-dimethyl-chromen*[2]), *5.7-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyranol* $C_{11}H_{12}O_4$, Formel I oder II, vielleicht auch *[2.4.6-Trioxy-α-methyl-benzal]-aceton*, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im

[Formel I: HO, HO — Benzolring —C(CH₃)═CH, —O—C(CH₃)·OH]
[Formel II: HO, HO — Benzolring —C(CH₃)(OH)—CH, —O—C·CH₃]
[Formel III: HO, HO — Benzolring ·C(CH₃):CH·CO·CH₃, ·OH]

I. II. III.

folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

Anhydro-[5.7-dioxy-2.4-dimethyl-benzopyranol] $C_{11}H_{10}O_3$. *B.* Man löst 5.7-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumchlorid (s. u.), mit der entsprechenden Menge Kaliumacetat gemischt, bei gelinder Wärme in viel Eisessig und versetzt die mit Wasser verdünnte Lösung mit Sodalösung (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1204). — Gelbe Flocken der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_3 + H_2O$, die bei längerem Stehen undeutlich krystallinisch werden. Wird bei 110° bis 115° wasserfrei. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Wird durch Kochen mit 10%iger Kalilauge in Aceton, Phloroglucin und Essigsäure gespalten.

5.7-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumsalze, 5.7-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{11}H_{11}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{11}H_{11}O_3]Cl$. *B.* In eine Lösung von 1,62 g Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in 1 g Acetylaceton (Bd. I, S. 777) und 15 ccm Eisessig leitet man bei niederer Temperatur 15—20 Minuten trocknen Chlorwasserstoff (B., W., *B.* **34**, 1203). Citronengelbe Blättchen (aus konzentrierte Salzsäure enthaltendem Alkohol). Schwärzt sich im Capillarrohre bei 250°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, wenig löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird durch reines Wasser leicht dissoziiert. Löst

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[2]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

sich in konz. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe ohne Fluorescenz. — Pikrat $[C_{11}H_{11}O_3]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Prismen (aus $^1/_2$%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung).

Anhydro-[5.7-diacetoxy-2.4-dimethyl-benzopyranol] $C_{15}H_{14}O_5 = OC_{11}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* 1 g 5.7-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumchlorid (S. 177) kocht man gelinde mit 1,8 g entwässertem Natriumacetat, 2,5 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig ca. 1 Stunde; das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man in Wasser (B., W., *B.* **34**, 1206). — Gelblichweißes amorphes Pulver. Sintert im Capillarrohre bei 145—155° zu einer rotbraunen Masse zusammen. Leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

2. ***2.7.8- oder 4.7.8-Trioxy-2.4-dimethyl-chromen***[1]**,** ***7.8-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyranol*** $C_{11}H_{12}O_4$, Formel I oder II, vielleicht auch ***[2.3.4-Trioxy-α-methyl-benzal]-aceton***, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im

I. $HO\cdot C_6H_2(HO)\langle C(CH_3){=}CH ; O{-}C(CH_3)\cdot OH\rangle$ II. $HO\cdot C_6H_2(HO)\langle C(CH_3)(OH){-}CH ; O{-}C\cdot CH_3\rangle$ III. $HO\cdot C_6H_2(HO)(OH)\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO\cdot CH_3$

folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethylbenzopyranol (S. 158).

Anhydro-[7.8-dioxy-2.4-dimethyl-benzopyranol] $C_{11}H_{10}O_3$. *B.* Aus der salzsäurehaltigen wäßrigen Lösung des 7.8-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumchlorids (s. u.) durch überschüssiges Natriumacetat (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1207). — Violettrotes amorphes Pulver. Schwärzt sich im Capillarrohre oberhalb 150°, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Pyridin mit violetter, in Eisessig mit braunroter Farbe, sehr wenig löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin. Wird durch 10%ige Kalilauge in Aceton und Gallacetophenon (Bd. VIII, S. 393) gespalten.

7.8-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-2.4-dimethylbenzopyroxoniumsalze $[C_{11}H_{11}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{11}H_{11}O_3]Cl + H_2O$. *B.* In eine Lösung von 12,6 g Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) in 25 ccm Eisessig und 10 g Acetylaceton (Bd. I, S. 777) leitet man 40—50 Minuten trocknen Chlorwasserstoff (B., W., *B.* **34**, 1206). Dunkelorangerote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Zersetzt sich im Capillarrohre oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe ohne Fluorescenz. Gibt beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator Salzsäure ab. — Pikrat $[C_{11}H_{11}O_3]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangerote Nadeln (aus 60%igem Alkohol, der $^1/_2$% Pikrinsäure enthält).

Anhydro-[7.8-diacetoxy-2.4-dimethyl-benzopyranol] $C_{15}H_{14}O_5 = OC_{11}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 1 g 7.8-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyryliumchlorid mit 1,8 g entwässertem Natriumacetat, 2,5 g Essigsäureanhydrid und 8 g Eisessig ca. 1 Stunde zum gelinden Sieden und gießt nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in Wasser (B., W., *B.* **34**, 1209). — Gelblich-weißes amorphes Pulver.

3. Trioxy-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_4$.

1. ***2.5.7- oder 4.5.7-Trioxy-2.3.4-trimethyl-chromen***[1]**,** ***5.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol*** $C_{12}H_{14}O_4$, Formel IV oder V, vielleicht auch α-***Methyl-α-[2.4.6-trioxy-α-methyl-benzal]-aceton***, Formel VI (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur

IV. $HO\cdot C_6H_2(HO)\langle C(CH_3){=}C\cdot CH_3 ; O{-}C(CH_3)\cdot OH\rangle$ V. $HO\cdot C_6H_2(HO)\langle C(CH_3)(OH){-}C\cdot CH_3 ; O{-}C\cdot CH_3\rangle$ VI. $HO\cdot C_6H_2(HO)(OH)\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$

Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116 sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

Anhydro-[5.7-dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol] $C_{12}H_{12}O_3$. *B.* Aus 5.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumchlorid (S. 179), in Methylalkohol gelöst, durch überschüssige 25%ige Natriumacetatlösung (BÜLOW, DEIGLMAYR, *B.* **37**, 1800). — Mikrokrystallinisch. Enthält 1 H_2O. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Pyridin, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe ohne Fluorescenz.

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

5.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumsalze, 5.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{12}H_{13}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{12}H_{13}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Man löst Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) und Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in der Wärme in wenig Eisessig, gibt etwas Essigsäureanhydrid hinzu und leitet Chlorwasserstoff ein (B., D., *B.* **37**, 1799). Bräunlichgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Aceton, Äther, Benzol, Ligroin. In konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe ohne Fluorescenz löslich. — Pikrat $[C_{12}H_{13}O_3]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbrote Nadeln (aus pikrinsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

Anhydro-[5.7-diacetoxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol] $C_{16}H_{16}O_5 = OC_{12}H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) durch Erhitzen mit entwässertem Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und Eisessig (B., D., *B.* **37**, 1800). — Amorphe grüne Substanz. Löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

2. ***2.6.7- oder 4.6.7-Trioxy-2.3.4-trimethyl-chromen*** [1], ***6.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol*** $C_{12}H_{14}O_4$, Formel I oder II, vielleicht auch

HO· C(CH₃)=C·CH₃ / HO· —O— C(CH₃)·OH — I.   HO· C(CH₃)(OH)—C·CH₃ / HO· —O— C·CH₃ — II.   HO· ·C(CH₃):C(CH₃)·CO·CH₃ / HO· ·OH — III.

α-Methyl-α-[2.4.5-trioxy-α-methyl-benzal]-aceton, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase der 6.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen. Vgl. S. 116.

6.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumsalze, 6.7-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{12}H_{13}O_3]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{12}H_{13}O_3]Cl + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Aus Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) und Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) in Eisessig durch Einleiten von Chlorwasserstoff (Bülow, Deiglmayr, *B.* **37**, 1796). Hellgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem heißem Wasser). Zersetzt sich bei 255—265°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform mit schwacher Fluorescenz, in Eisessig ohne Fluorescenz, schwer löslich in Benzol. — Pikrat $[C_{12}H_{13}O_3]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3. ***2.7.8- oder 4.7.8-Trioxy-2.3.4-trimethyl-chromen*** [1], ***7.8-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol*** $C_{12}H_{14}O_4$, Formel IV oder V, vielleicht auch ***α-Methyl-α-[2.3.4-trioxy-α-methyl-benzal]-aceton***, Formel VI (vgl. Bd. I, S. 37,

C(CH₃)=C·CH₃ / HO· —O— C(CH₃)·OH / HO — IV.   C(CH₃)(OH)—C·CH₃ / HO· —O— C·CH₃ / HO — V.   ·C(CH₃):C(CH₃)·CO·CH₃ / HO· ·OH / OH — VI.

38). Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

Anhydro-[7.8-dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol] $C_{12}H_{12}O_3$. *B.* Beim langsamen Erkalten einer Mischung der heißen sehr verdünnten Lösungen von 7.8-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumchlorid (s. u.) und Natriumacetat (Bülow, Deiglmayr, *B.* **37**, 1798). — Dunkelcarminrotes, zum Teil krystallines Pulver. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Pyridin, schwer in Ligroin und Äther.

7.8-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{12}H_{13}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{12}H_{13}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Aus Methyl-acetylaceton und Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) in essigsäureanhydridhaltigem Eisessig durch Einleiten von Chlorwasserstoff (B., D., *B.* **37**, 1797). Orangerote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Zersetzt sich gegen 240°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, in Natronlauge mit blauschwarzer, in Ammoniak mit carminroter Farbe. Dissoziiert sich in wäßr. Lösung. — Pikrat $[C_{12}H_{13}O_3]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangerote Nadeln (aus pikrinsäurehaltigem Alkohol). Zersetzt sich zwischen 195—200°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig.

Anhydro-[7.8-diacetoxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol] $C_{16}H_{16}O_5 = OC_{12}H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim langsamen Erwärmen von 7.8-Dioxy-2.3.4-trimethyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) in eisessigsaurer Lösung mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B., D., *B.* **37**, 1798). — Amorph. Sintert bei 135° und schmilzt gegen 148°. Löslich in Eisessig mit grüner Farbe, sowie in Aceton, Benzol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

---

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. 3.6.9-Trioxy-xanthen, 3.6-Dioxy-xanthydrol $C_{13}H_{10}O_4$, Formel I.

I. (Strukturformel: HO·, CH(OH), O, ·OH) II. (Strukturformel: HO·, CH, O, :O)

Anhydroverbindung, 6-Oxy-fluoron $C_{13}H_8O_3$, Formel II, s. Syst. No. 2514.

2. Dioxy-methyl-xanthydrol $C_{14}H_{12}O_4$.

Anhydroverbindung, Oxy-methyl-fluoron $C_{14}H_{10}O_3$ s. Syst. No. 2514.

3. Trioxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_4$.

1. *5-[3.4.α-Trioxy-benzyl]-cumaran*[1]) $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Strukturformel: HO, HO·, ·CH(OH)·, O, CH_2, CH_2)

5-[α-Oxy-3.4-dimethoxy-benzyl]-cumaran[1]) $C_{17}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{O}{>}CH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-cumaran (Syst. No. 2535) mit Zinkstaub und Alkali (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3667). — Farblose Säulen (aus verd. Alkohol). F: 97—98°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot.

2. *Dioxy-dimethyl-xanthydrol* $C_{15}H_{14}O_4$.

Anhydroverbindung, Oxy-dimethyl-fluoron $C_{15}H_{12}O_3$ s. Syst. No. 2514.

4. 6-[3.4.α-Trioxy-benzyl]-chroman[2]) $C_{16}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Strukturformel: HO, HO·, ·CH(OH)·, CH_2, CH_2, O, CH_2)

6-[α-Oxy-3.4-dimethoxy-benzyl]-chroman[2]) $C_{18}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{O\text{—}CH_2}$. *B.* Durch Reduktion von 6-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-chroman (Syst. No. 2535) mit Zinkstaub und Alkali (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3669). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 115—116°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot.

5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$.

1. *2.5.7-Trioxy-2-phenyl-[1.2-chromen]*[3]), *5.7-Dioxy-2-phenyl-benzopyranol-(2)* $C_{15}H_{12}O_4$, Formel III, vielleicht auch *[2.4.6-Trioxy-benzal]-acetophenon*, Formel IV (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Ist als Pseudobase des im folgenden behandelten Salzes anzusehen. Vgl. S. 116.

III. (Strukturformel: HO, HO·, CH=CH, O, C(C_6H_5)·OH) IV. (Strukturformel: HO, HO·, ·CH:CH·CO·C_6H_5, ·OH)

5.7-Dioxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid, 5.7-Dioxy-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid $[C_{15}H_{11}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) und Benzoylacetaldehyd (Bd. VII, S. 679) in Eisessig (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3896). — Ziegelrot, krystallinisch. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Durch Natriumacetatlösung wird ein braunrotes amorphes Pulver gefällt.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.
[3]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch S. 60.

2. ***2.7.8-Trioxy-2-phenyl-[1.2-chromen]***[1], ***7.8-Dioxy-2-phenyl-benzopyranol-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, Formel I, vielleicht auch ***[2.3.4-Trioxy-benzal]-acetophenon,*** Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38).

I. HO· (HO) —CH═CH —O— C(C_6H_5)·OH II. HO· (HO) ·CH:CH·CO·C_6H_5 ·OH III. O: (HO) ═CH—CH —O— C·C_6H_5 + H_2O

Verbindung $C_{15}H_{12}O_4$, vielleicht der Formel III entsprechend. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) und Benzoylacetaldehyd (Bd. VII, S. 679) in Eisessig und Zersetzen des in Salzsäure gelösten Reaktionsproduktes mit Natriumacetat (Bülow, v. Sicherer, *B.* **34**, 3896). — Dunkelbraunes amorphes Pulver. Leicht löslich in verd. Alkalien mit violettbrauner Farbe.

3. ***2-Oxy-2-[2.4-dioxy-phenyl]-[1.2-chromen]***[1], ***2-[2.4-Dioxy-phenyl]-benzopyranol-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, Formel IV (vgl. Bd. I, S. 37, 38).

IV. —CH═CH —O— C(OH)·(OH)·OH V. —CH═CH —O— C(OH)·$C_6H_3(O·CH_3)_2$ VI. ·CH:CH·CO·$C_6H_3(O·CH_3)$ ·OH

2-Oxy-2-[2.4-dimethoxy-phenyl]-[1.2-chromen][1], **2-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-benzopyranol-(2)** $C_{17}H_{16}O_4$, Formel V, vielleicht auch **2.4-Dimethoxy-ω-salicylal-acetophenon,** Formel VI. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

2-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 2-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{17}H_{15}O_3]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{17}H_{15}O_3]Cl + HCl + 2H_2O$. *B.* Man behandelt 2.4-Dimethoxy-ω-salicylal-acetophenon (Bd. VIII, S. 432) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Perkin, Robinson, Turner, *Soc.* **93**, 1114). Orangerote Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 116° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verd. Alkali oder Natriumacetat fällt einen gelben amorphen Niederschlag aus. — $[C_{17}H_{15}O_3]Cl + FeCl_3$ (bei 100°). Rote Nadeln (aus Essigsäure). F: 189°. Ziemlich löslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. — $2[C_{17}H_{15}O_3]Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Rote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 230°.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***2.5.7- oder 4.5.7-Trioxy-4-methyl-2-phenyl-chromen***[1], ***5.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_4$, Formel VII oder VIII, vielleicht auch ***[2.4.6-Trioxy-α-methyl-benzal]-acetophenon,*** Formel IX (vgl. Bd. I, S. 37, 38).

VII. HO· (HO) —C(CH_3)═CH —O— C(C_6H_5)·OH VIII. HO· (HO) —C(CH_3)(OH)—CH —O— C·C_6H_5 IX. HO· (HO) ·C(CH_3):CH·CO·C_6H_5 ·OH

Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] $C_{16}H_{12}O_3$. *B.* Aus 5.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (s. u.) durch Kaliumacetat (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1796). — Rotbraunes amorphes Pulver. Beginnt gegen 100° sich zu schwärzen. Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Pyridin. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge Acetophenon (Bd. VII, S. 271) neben anderen Produkten.

5.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumsalze, 5.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{16}H_{13}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{16}H_{13}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Aus Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) und Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) in Eisessig durch Chlorwasserstoff (B., W., *B.* **34**, 1795). Orangerote Nadeln (aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol). Schwärzt sich zwischen 200—250°. Schwer löslich in angesäuertem Alkohol, sonst unlöslich. — Pikrat $[C_{16}H_{13}O_3]O·C_6H_2(NO_2)_3$. Orangerote Nadeln (aus 60%igem pikrinsäurehaltigem Alkohol).

---

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Anhydro-[5.7-diacetoxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] $C_{20}H_{16}O_5 = OC_{16}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des 5.7-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorids (S. 181) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (B., W., *B.* **34**, 1799). — Bräunlichweißes amorphes Pulver (aus Aceton durch Alkohol).

2. ***2.7.8- oder 4.7.8-Trioxy-4-methyl-2-phenyl-chromen***[1], ***7.8-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_4$, Formel I oder II, vielleicht auch ***[2.3.4-Trioxy-α-methyl-benzal]-acetophenon***, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38).

I: $HO\cdot C_6H_2(HO)<\underset{O\text{———}C(C_6H_5)\cdot OH}{C(CH_3)=CH}$ II: $HO\cdot C_6H_2(HO)<\underset{O\text{———}C\cdot C_6H_5}{C(CH_3)(OH)\cdot CH}$ III: $(HO)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$

Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

Anhydro-[7.8-dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] $C_{16}H_{12}O_3$. *B.* Aus 7.8-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (s. u.) durch Natriumacetat (Bülow, Wagner, *B.* **34**, 1801). — Schwarzes krystallines Pulver. Löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol, Pyridin mit violetter, in Eisessig mit bordeauxroter Farbe, schwer löslich in Äther, Benzol, Essigester, unlöslich in Ligroin. — Durch Spaltung mit 10%iger Kalilauge entstehen Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und Gallacetophenon (Bd. VIII, S. 393).

7.8-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{16}H_{13}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{16}H_{13}O_3]Cl$. *B.* Aus Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) und Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) in Eisessig durch Chlorwasserstoff (B., W., *B.* **34**, 1800). Rotbraunes Krystallpulver. Verkohlt oberhalb 200°. Schwer löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol, sonst unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe ohne Fluorescenz. — Pikrat $[C_{16}H_{13}O_3]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Dunkelviolette Tafeln.

Anhydro-[7.8-diacetoxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol] $C_{20}H_{16}O_5 = OC_{16}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 7.8-Dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (B., W., *B.* **34**, 1803). — Rotbraune Blättchen mit grünem Metallglanz (aus heißem Nitrobenzol). Löslich in heißem Nitrobenzol, in Anilin und Pyridin, sonst sehr wenig löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; die Lösung zeigt keine Fluorescenz.

3. ***7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-[1.4-chromen]***[1], ***7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyran, 7.2'.4'-Trioxy-4-methyl-flaven***[2] $C_{16}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$HO\cdot C_6H_3<\underset{O\text{———}C\cdot C_6H_3(OH)_2}{CH(CH_3)\cdot CH}$

7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyran, 7-Oxy-2'.4'-diäthoxy-4-methyl-flaven[2]) $C_{20}H_{22}O_4 = HO\cdot C_6H_3<\underset{O\text{———}C\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2}{CH(CH_3)\cdot CH}$. *B.* Durch Reduktion des Resaceteindiäthyläthers (S. 193) mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme (Bülow, Sautermeister, *B.* **37**, 361). — Amorph und farblos. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. Stark elektrisch beim Reiben.

7-Acetoxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyran, 2'.4'-Diäthoxy-7-acetoxy-4-methyl-flaven[2]) $C_{22}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\underset{O\text{———}C\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2}{CH(CH_3)\cdot CH}$. *B.* Durch Reduktion des Resaceteindiäthylätheracetats (S. 194) mit Zinkstaub und Eisessig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (B., S., *B.* **37**, 362). — Amorph und farblos. Sintert bei 100° und ist bei 118° zu einer harzigen Masse geschmolzen. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und zeigt keine Fluorescenz.

4. ***7.5'.6'-Trioxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]-dihydrid-(2.3)***[3]) $C_{16}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$HO\cdot C_6H_3<\underset{O\text{——}CH\text{————}}{CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2}>C_6H_2(OH)_2$

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

7.5'.6'-Trimethoxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]-dihydrid-(2.3)[1]) $C_{19}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Digerieren von 1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden (Bd. VI, S. 1191) mit Essigsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 91, 1100). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Petroläther.

6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_4$.

1. *7-Oxy-2-[2.4-dioxy-phenyl]-4-methylen-[1.4-chromen]*[2]), *7.2'.4'-Trioxy-4-methylen-flaven*[3]) $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.4-dioxy-phenyl)-benzopyranol], Resacetein, S. 193.

2. *2.5'.6'- oder 4.5'.6'-Trioxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]*[1]), *5'.6'-Dioxy-[indeno-1'.2':2.3-benzopyranol]*[1]) $C_{16}H_{12}O_4$, Formel I oder II.

2 oder 4-Oxy-5'.6'-dimethoxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen][1]), 5'.6'-Dimethoxy-[indeno-1'.2':2.3-benzopyranol][1]) $C_{18}H_{16}O_4$, Formel III oder IV. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

5'.6'-Dimethoxy-indeno-1'.2':2.3-benzopyryliumsalze, 5'.6'-Dimethoxy-indeno-1'.2':2.3-benzopyroxoniumsalze $[C_{18}H_{15}O_3]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{18}H_{15}O_3]Cl + 3H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung gleicher Teile 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 290) und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in der 10-fachen Gewichtsmenge Alkohol (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* 93, 1103). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 5 g 5.6-Dimethoxy-2-salicylal-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 476) in 300 ccm Methylalkohol (P., R., T.). Orangefarbene Tafeln oder Nadeln (aus verdünnter alkoholischer Salzsäure). Färbt sich bei 135° dunkel und zersetzt sich bei 165°. Löslich in Wasser ohne Fluorescenz. Liefert in wäßr. Lösung mit Natriumacetat oder verd. Alkali einen gelbbraunen amorphen Niederschlag. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 5.6-Dimethoxy-2-salicylal-hydrindon-(1). — $[C_{18}H_{15}O_3]Cl + FeCl_3$ (bei 100° getrocknet). Rotbraune Nadeln (aus Essigsäure); färbt sich bei ca. 215° dunkel, besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt; schwer löslich in Wasser und heißer Essigsäure, fast unlöslich in den meisten anderen Solvenzien (P., R., T.). — $2[C_{18}H_{15}O_3]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag (P., R., T.).

3. *7.5'.6'-Trioxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen]*[1]), *Anhydrobrasilin* $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

Anhydrobrasilin-trimethyläther, Desoxytrimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_4 = OC_{16}H_9(O\cdot CH_3)_3$[4]). *B.* Beim Erhitzen von Trimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$ (Syst. No. 2568) mit Phenylhydrazin und Alkohol auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* 81, 1018; GILBODY, PE., *Soc.* 81, 1046) oder mit Phenylhydrazin und Eisessig auf die Siedetemperatur des Eisessigs (HERZIG, POLLAK, *B.* 38, 2166; vgl. PE., ROBINSON, *Soc.* 93, 499). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol, Benzol,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

[2]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[4]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von PERKIN, RÂY, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2094 und von PFEIFFER, OBERLIN, *B.* 60, 2142.

Chloroform oder Aceton). F: 165—168° (Zers.) (H., Po.), ca. 168—170° (G., PE., zit. bei H., Po.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Benzol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, schwer in Äther, Petroläther, kaltem Alkohol und Essigsäure; löst sich in Essigsäureanhydrid unverändert mit rotbrauner Farbe; ist fast unlöslich selbst in kochendem Alkali; löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangeroter Farbe; die Lösung nimmt beim Erhitzen gelbe Fluorescenz an; konz. Salzsäure färbt die Krystalle gelblichrot und löst sie beim Erhitzen unter Zersetzung; konz. Salpetersäure löst die Verbindung mit purpurner Farbe, beim Verdünnen der Lösung entsteht eine purpurrote Fällung (G., PE.). — Wird von Kaliumpermanganat leicht oxydiert (G., PE.).

2. **5-Oxy-7-methyl-2-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-4-methylen-[1.4-chromen]**[1]**, 5.2'.6'-Trioxy-7.4'-dimethyl-4-methylen-flaven**[2]) $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[5-oxy-4.7-dimethyl-2-(2.6-dioxy-4-methyl-phenyl)-benzopyranol], Orcacetein, S. 200.

7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_4$.

1. *3.1'.4'-Trioxy-brasan*[3]) $C_{16}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

3.1'.4'-Trimethoxy-brasan[3]) $C_{19}H_{16}O_4 = OC_{16}H_7(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das aus 3-Methoxy-1'.4'-diacetoxy-brasan (s. u.) durch alkoh. Kalilauge entstehende Verseifungsprodukt (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* 41, 2801, 2802). — Blätter (aus Alkohol). F: 165°. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach bläulich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; die Lösung fluoresciert intensiv dunkelgrün.

3-Methoxy-1'.4'-diacetoxy-brasan[3]) $C_{21}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion und gleichzeitige Acetylierung von 3-Methoxy-brasanchinon (Syst. No. 2538) (v. K., LA., *B.* 41, 2801). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 195° bis 196°. Wird von konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und intensiver dunkelgrüner Fluorescenz aufgenommen. — Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das mit alkoh. Kalilauge erhaltene Verseifungsprodukt entsteht 3.1'.4'-Trimethoxy-brasan (s. o.).

2. *3.6'.7'-Trioxy-brasan*[3]) $C_{16}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch vorsichtiges Erhitzen von 3.4'.6'.7'-Tetraoxy-brasan (S. 203) mit Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* 36, 2194, 2198). Durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen von Trimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$ (Syst. No. 2568) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (BOLLINA, v. K., TAMBOR, *B.* 35, 1675; vgl. v. K., LL., *B.* 36, 2193, 2194, 2198). Durch Erhitzen von 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon (Syst. No. 2568) mit Jodwasserstoffsäure (v. K., LL., *B.* 36, 2201). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 350°; die Lösungen in Natronlauge und verd. Alkohol fluorescieren blau; Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung zuerst blau, dann grün (B., v. K., T.). — Beim Destillieren über Zinkstaub entsteht Brasan (S. 84) (v. K., LL., *B.* 36, 2199).

3.6'.7'-Trimethoxy-brasan[3]) $C_{19}H_{16}O_4 = OC_{16}H_7(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 3.6'.7'-Trioxy-brasan bei Gegenwart von Kalilauge (v. K., LL., *B.* 36, 2198). — Blättchen (aus Benzol). F: 244—246°. Unlöslich in Alkohol. Färbt sich beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure blau und gibt eine violette, später grün werdende Lösung.

3.6'.7'-Triacetoxy-brasan[3]) $C_{22}H_{16}O_7 = OC_{16}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3.6'.7'-Trioxy-brasan mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (BOLLINA, v. K., TAMBOR, *B.* 35, 1675). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 245°.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.

2. 3.1'.4'-Trioxy-1-methyl-brasan $C_{17}H_{12}O_4$, Formel I.

3-Methoxy-1'.4'-diacetoxy-1-methyl-brasan[1]) $C_{22}H_{18}O_6$, Formel II. *B.* Durch Kochen von 3-Methoxy-1-methyl-brasanchinon (Syst. No. 2538) mit Zinkstaub in Gegenwart

I. (HO, CH₃, HO, O, OH) II. (CH₃·CO·O, CH₃, CH₃·CO·O, O, O·CH₃)

von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GRAFMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **42**, 824). — Farblose Kryställchen oder weiße Nadeln (aus Eisessig-Alkohol). F: 221° bis 222°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz.

3.1'.4'-Triacetoxy-1-methyl-brasan[1]) $C_{23}H_{18}O_7 = OC_{16}H_6(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-1-methyl-brasanchinon (Syst. No. 2538) mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (G., v. K., *B.* **42**, 823). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 243—244°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und intensiv dunkelgrüner Fluorescenz.

8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_4$.

1. ***2.7.9-Trioxy-9-phenyl-xanthen, 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthydrol, Hydrochinonbenzein*** $C_{19}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

(HO, C(C₆H₅)(OH), OH, O)

9-Oxy-2.7-diacetoxy-9-phenyl-xanthen, 2.7-Diacetoxy-9-phenyl-xanthydrol $C_{23}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}^{C(C_6H_5)(OH)}_{O}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.7-Diacetoxy-9-phenyl-xanthen (S. 168) beim Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung (R. MEYER, WITTE, *B.* **41**, 2456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172°.

9-Oxy-2.7-dibenzoyloxy-9-phenyl-xanthen, 2.7-Dibenzoyloxy-9-phenyl-xanthydrol $C_{33}H_{22}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}^{C(C_6H_5)(OH)}_{O}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.7-Dibenzoyloxy-9-phenyl-xanthen (S. 168) beim Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung (R. M., W., *B.* **41**, 2456). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 209°.

2. ***3.6.9-Trioxy-9-phenyl-xanthen, 3.6-Dioxy-9-phenyl-xanthydrol*** $C_{19}H_{14}O_4$, Formel III.

Anhydroverbindung, 6-Oxy-9-phenyl-fluoron, Resorcinbenzein $C_{19}H_{12}O_3$, Formel IV, s. Syst. No. 2518.

III. (HO, C(C₆H₅)(OH), O, OH) IV. (HO, C(C₆H₅), O, :O)

9-Oxy-3.6-dimethoxy-9-phenyl-xanthen, 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthydrol $C_{21}H_{18}O_4 = O[C_6H_3(O\cdot CH_3)]_2C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Man vermischt die 150° warme Lösung von 6-Methoxy-9-phenyl-fluoron (Syst. No. 2518) in Nitrobenzol mit Dimethylsulfat, entfernt nach 12-stündigem Stehen das Nitrobenzol durch Wasserdampf und fällt die hinterbleibende wäßr. Lösung des methylschwefelsauren Salzes mit verd. Sodalösung (KEHRMANN, DENGLER, *B.* **42**, 875). Entsteht auch aus den anderen 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthyliumsalzen (s. u.) durch Fällung mit Alkalien, Ammoniak oder Alkalicarbonaten (K., D.). — Weiße Flocken. — Liefert beim Behandeln mit Methylalkohol bezw. Äthylalkohol die entsprechenden Äther (S. 186) (K., D.).

3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthyliumsalze, 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthoxoniumsalze $[C_{21}H_{17}O_3]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Die Chloride entstehen durch kurzes Erwärmen von 3.6.9-Trimethoxy-9-phenyl-xanthen (S. 186) mit methylalkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, DENGLER, *B.* **42**, 875; vgl. v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **85** [1912], 280; K., LOTH, *B.* **47** [1914], 2272). — $[C_{21}H_{17}O_3]Cl$. Hellorangegelb. In kaltem Wasser zunächst leicht löslich mit orangegelber Farbe; dann erfolgt Dissoziation (K., L.). — $[C_{21}H_{17}O_3]Cl + HCl + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen (v. L.). — $2[C_{21}H_{17}O_3]Cl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser (K., D.).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.

3.6.9-Trimethoxy-9-phenyl-xanthen, 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthydrol-methyläther $C_{22}H_{20}O_4 = O[C_6H_3(O\cdot CH_3)]_2C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man setzt aus der wäßr. Lösung des 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthyliumchlorids durch Fällen mit Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalicarbonaten die Carbinolbase in Freiheit und erhitzt diese mit Methylalkohol (KEHRMANN, DENGLER, *B.* **42**, 876). Man erwärmt 0,5 g Resorcinbenzeïn (Syst. No. 2518) mit Kalilauge auf dem Wasserbade und schüttelt die Lösung mit ca. 5 g Dimethylsulfat (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 541). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 112° (K., D.; v. L., *J. pr.* [2] **85** [1912], 253).

3.6-Dimethoxy-9-äthoxy-9-phenyl-xanthen, 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthydrol-äthyläther $C_{23}H_{22}O_4 = O[C_6H_3(O\cdot CH_3)]_2C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt aus 3.6-Dimethoxy-9-phenyl-xanthyliumchlorid durch Fällen der wäßr. Lösung mit Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalicarbonaten die Carbinolbase in Freiheit und erhitzt diese mit Äthylalkohol (KEHRMANN, DENGLER, *B.* **42**, 876). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 158°.

2. **3.6.9-Trioxy-9-benzyl-xanthen, 3.6-Dioxy-9-benzyl-xanthydrol** $C_{20}H_{16}O_4$, Formel I.

I. [Strukturformel: HO·C₆H₃ und C₆H₃·OH über O verbunden, C(CH₂·C₆H₅)(OH)]   II. [Strukturformel: HO·C₆H₃–O–C₆H₃:O, C(CH₂·C₆H₅)=]

Anhydroverbindung, **6-Oxy-9-benzyl-fluoron, Resorcinphenylacetein** $C_{20}H_{14}O_3$, Formel II, s. Syst. No. 2518.

3. **7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-chroman**[1]**), 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-benzopyran-dihydrid** $C_{21}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: HO·C₆H₃(OH)–CH–CH₂, HO·C₆H₃–O–CH·C₆H₅]

7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyrandihydrid $C_{23}H_{22}O_4 = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]-CH_2\\ O\text{———————}CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch 3—4-stündiges Kochen von 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (S. 207) mit überschüssigem Zinkstaub und Eisessig (BÜLOW, RIESS, *B.* **36**, 2299). — Weißes amorphes Pulver. Erweicht bei 65° und schmilzt bei ca. 110°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien außer Ligroin; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit schwacher gelbroter Farbe.

7-Acetoxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyrandihydrid $C_{25}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH[C_6H_3(O\cdot CH_3)_2]-CH_2\\ O\text{———————}CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und überschüssigem Zinkstaub (B., R., *B.* **36**, 2300). — Amorph. Sintert bei 85°, schmilzt zwischen 120 und 125°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Wird beim Reiben stark elektrisch.

9. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Trioxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_4$.

1. ***2.5.7-Trioxy-2.4-diphenyl-[1.2-chromen]***[2]**), *5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-(2)*** $C_{21}H_{16}O_4$, Formel III, vielleicht ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen***, Formel IV (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden angeordneten Verbindungen s. die Angaben bei 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2) (S. 162).

[Strukturformeln III: HO, HO·C₆H₂–O–C(C₆H₅)·OH, C(C₆H₅)=CH; IV: HO, HO·C₆H₂(·OH)·C(C₆H₅):CH·CO·C₆H₅; V: HO, O:C₆H₂–O–C·C₆H₅, C(C₆H₅)–CH]

III. IV. V.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.
[2]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_4$, vielleicht Formel V auf S. 186 entsprechend. *B.* Durch Kochen von 5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (s. u.) mit Natriumacetatlösung (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3925). — Ponceaufarbige würfelige Krystalle (aus siedendem Alkohol).

5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid, 5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyroxoniucmhlorid $[C_{21}H_{15}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine gekühlte Lösung von Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) und Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) in Eisessig (B., v. S., *B.* **34**, 3924). — Prismatische rote Krystalle (aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 260°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und salzsäurehaltigem Wasser, unlöslich in Äther; löslich in Alkalien mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Verliert beim längeren Liegen an der Luft Chlorwasserstoff. Wird von Wasser hydrolysiert.

Triacetylderivat des 5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranols-(2) (?) $C_{27}H_{22}O_7$. *B.* Durch 6-stündiges Kochen von 5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B., v. S., *B.* **34**, 3926). — Schwarzbraune Prismen (aus Alkohol oder siedendem Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, unlöslich in Alkalien.

8-Nitroso-5.7-dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-(2) (?) $C_{21}H_{15}O_5N$. *B.* Durch Zusatz einer konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit zu einer eisessigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. 5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (B., v. S., *B.* **34**, 3926). — Rotbraune Nädelchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 230°. Löslich in Alkohol, Eisessig und verd. Alkalien mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***2.6.7-Trioxy-2.4-diphenyl-[1.2-chromen]*** [1]), ***6.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-(2)*** $C_{21}H_{16}O_4$, Formel I, vielleicht auch ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-propylen,*** Formel II (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formu-

HO·, HO·(Benzolring)·C(C_6H_5):CH / ·O·C(C_6H_5)·OH — I.

HO·, HO·(Benzolring)·C(C_6H_5):CH·CO·C_6H_5 / ·OH — II.

HO·, O:(Ring)·C(C_6H_5):CH / ·O·C·C_6H_5 + H_2O — III.

lierung der im folgenden angeordneten Verbindungen s. die Angaben bei 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2) (S. 162) sowie auch BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 4716.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_4$, vielleicht Formel III entsprechend. *B.* Aus 6.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (s. u.) in wäßrig-alkoholischer Lösung und Natriumacetat (B., v. SICHERER, *B.* **34**, 3928). — Rubinrote Prismen (aus Alkohol).

6.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumsalze, 6.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{21}H_{15}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{21}H_{15}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man trocknen Chlorwasserstoff in eine warme Lösung von Oxyhydrochinon-triacetat (Bd. VI, S. 1089) in Eisessig leitet, abkühlt, Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) zusetzt und weiter Chlorwasserstoff einleitet (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3927). Ockergelbe Täfelchen (aus salzsäurehaltigem Eisessig). Färbt sich beim Erhitzen rot, beginnt bei 250° sich zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei 272°. Ziemlich löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; löslich in Alkalilaugen mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach grün. Verliert beim längeren Liegen an der Luft oder im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure Chlorwasserstoff. Wird von reinem Wasser hydrolysiert. — Pikrat $[C_{21}H_{15}O_3]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$. Rote Nädelchen (aus pikrinsäurehaltigem Alkohol). Erweicht bei 220° und schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Wird von heißem Wasser hydrolysiert.

3. ***2.7.8-Trioxy-2.4-diphenyl-[1.2-chromen]*** [1]), ***7.8-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranol-(2)*** $C_{21}H_{16}O_4$, Formel IV, vielleicht auch ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-propylen,*** Formel V (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formu-

HO·(Benzolring, HO)·C(C_6H_5):CH / ·O·C(C_6H_5)·OH — IV.

HO·(Benzolring, HO)·C(C_6H_5):CH·CO·C_6H_5 / ·OH — V.

O:(Ring, HO)·C(C_6H_5):CH / ·O·C·C_6H_5 + H_2O — VI.

lierung der im folgenden angeordneten Verbindungen s. die Angaben bei 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2) (S. 162).

Verbindung $C_{21}H_{16}O_4$, vielleicht Formel VI entsprechend. *B.* Man läßt eine mit etwas Salzsäure versetzte wäßrig-alkoholische Lösung von 7.8-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (S. 188) mit überschüssiger 10%iger Natriumacetatlösung stehen (BÜLOW, v. SICHERER,

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

B. **34**, 3921). — Violette Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch Erhitzen mit Kalilauge unter Bildung von Acetophenon und Pyrogallol zersetzt.

7.8-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{21}H_{15}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{21}H_{15}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Durch 8-stündiges Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine gekühlte eisessigsaure Lösung von Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) und Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) (B., v. S., *B.* **34**, 3920). — Bordeauxfarbige kupferglänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Unlöslich in Äther und Ligroin, ziemlich wenig löslich in siedendem Alkohol, Eisessig; ziemlich schwer löslich in stark verdünnter Salzsäure, leicht in Ätzalkalien mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Verliert beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure Chlorwasserstoff. — Pikrat $[C_{21}H_{15}O_3]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$. Braunviolette Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Beginnt bei 200° zu erweichen und schmilzt bei 242° unter Zersetzung. — $2[C_{21}H_{15}O_3]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Kupferfarbene Nadeln. Erweicht bei 150°, schmilzt bei 178°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Chloroform.

Triacetylderivat des 7.8-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranols-(2) (?) $C_{27}H_{22}O_7$. *B.* Durch 6-stündiges Kochen von 7.8-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in eisessigsaurer Lösung (B., v. S., *B.* **34**, 3923). — Schwarzbraune Prismen (aus Pyridin), braunviolette Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 230°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

2. Trioxy-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_4$.

1. ***2.5.7- oder 4.5.7-Trioxy-2-phenyl-4-benzyl-chromen*** [1]**,** ***5.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol*** $C_{22}H_{18}O_4$, Formel I oder II, vielleicht auch ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-β-[2.4.6-trioxy-phenyl]-β-butylen***, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden angeordneten Verbindungen s. die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

I. HO, HO· ; $C(CH_2 \cdot C_6H_5){=}CH$; O ; $C(C_6H_5) \cdot OH$

5.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumsalze, 5.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{22}H_{17}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{22}H_{17}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Entsteht beim Einleiten eines trocknen Chlorwasserstoffstromes in eine gekühlte Lösung von

II. HO, HO· ; $C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH)$—CH ; O ; $C \cdot C_6H_5$

III. HO, HO· ; $\cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$; ·OH

ω-Phenacetyl-acetophenon (Bd. VII, S. 773) und Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in Eisessig (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **35**, 1803). Orangerote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 241° (Zers.). Sehr wenig löslich oder unlöslich in organischen Mitteln. Löslich in kalter Natronlauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Liefert durch Spaltung mit wäßr. Kalilauge Acetophenon neben anderen Produkten. — Pikrat $[C_{22}H_{17}O_3]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich bei 205°.

Anhydro-[5.7-dimethoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{24}H_{20}O_3 = OC_{22}H_{14}(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 5.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) in überschüssiger $10^0/_0$iger Natronlauge mit Dimethylsulfat (B., G., *B.* **35**, 1804). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140—142° (Zers.).

Anhydro-[5.7-diacetoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{26}H_{20}O_5 = OC_{22}H_{14}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Kühlung oder durch gelindes Erwärmen mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin (3:22) (B., G., *B.* **35**, 1804). — Gelblichweiße Nadeln. Zersetzt sich bei 148—149,5°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe ohne Fluorescenz.

2. ***2.6.7- oder 4.6.7-Trioxy-2-phenyl-4-benzyl-chromen*** [1]**,** ***6.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol*** $C_{22}H_{18}O_4$, Formel IV oder V, vielleicht auch

IV. HO·, HO· ; $C(CH_2 \cdot C_6H_5){=}CH$; O ; $C(C_6H_5) \cdot OH$

V. HO·, HO· ; $C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH)$—CH ; O ; $C \cdot C_6H_5$

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

δ-Oxo-α.δ-diphenyl-β-[2.4.5-trioxy-phenyl]-β-butylen, Formel I (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden angeordneten Verbindungen s. die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158) sowie auch BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* 37, 4716.

I. $(HO)_2C_6H_2(OH)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$

Anhydro-[6.7-dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{22}H_{16}O_3$. *B.* Durch Zufügen von Natriumacetatlösung zur siedenden alkoholischen Lösung von 6.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (s. u.) (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* 35, 1806). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol). Verharzt bei 170°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, sonst leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

6.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumsalze, 6.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{22}H_{17}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{22}H_{17}O_3]Cl + 1^1/_2H_2O$. *B.* Entsteht beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine gekühlte Lösung von ω-Phenacetyl-acetophenon (Bd. VII, S. 773) und Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) in Eisessig (B., G., *B.* 35, 1805). Braune Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 169° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. Wird von Wasser hydrolysiert. — Sulfat $[C_{22}H_{17}O_3]O\cdot SO_3H + 3H_2O$. Rotbraune Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt zwischen 150° und 183°. Wird von Wasser hydrolysiert. — Pikrat $[C_{22}H_{17}O_3]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Braunrote Krystalle. F: 198° (Zers.). Wird von Wasser hydrolysiert.

Anhydro-[6.7-diacetoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{26}H_{20}O_5 = OC_{22}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stündiges Kochen von 6.7-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (B., G., *B.* 35, 1807). — Citronengelbe Nadeln oder Blättchen (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Unlöslich in Natronlauge; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

3. *2.7.8- oder 4.7.8-Trioxy-2-phenyl-4-benzyl-chromen* [1]), *7.8-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol* $C_{22}H_{18}O_4$, Formel II oder III, vielleicht auch

II. $HO\cdot(HO)C_6H_2<\begin{matrix}C(CH_2\cdot C_6H_5)=CH\\O\text{———}C(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$ III. $HO\cdot(HO)C_6H_2<\begin{matrix}C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\text{—}CH\\O\text{———}C\cdot C_6H_5\end{matrix}$

δ-Oxo-α.δ-diphenyl-β-[2.3.4-trioxy-phenyl]-β-butylen, Formel IV (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden angeordneten Verbindungen s. die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158).

IV. $(HO)_2C_6H_2(OH)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$

7.8-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyroxoniumsalze $[C_{22}H_{17}O_3]Ac$. — Chlorid $[C_{22}H_{17}O_3]Cl + H_2O$. *B.* Entsteht beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine gekühlte Lösung von ω-Phenacetyl-acetophenon (Bd. VII, S. 773) und Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) in Eisessig (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* 35, 1800). Rotbraune Nadeln (aus salzsäurehaltigem Eisessig oder Alkohol). Zersetzungspunkt: ca. 245°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert. — Pikrat $[C_{22}H_{17}O_3]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Rotbraune Blättchen. F: 193°.

Anhydro-[7.8-dimethoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{24}H_{20}O_3 = OC_{22}H_{14}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 2-stündiges Kochen von 7.8-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung und Methyljodid (B., G., *B.* 35, 1802). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—143° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien außer Ligroin; unlöslich in Natronlauge; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz.

Anhydro-[7.8-diacetoxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{26}H_{20}O_5 = OC_{22}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 7.8-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid mit wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig (B., G., *B.* 35, 1801). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Sintert bei 156° und schmilzt unter Zersetzung bei 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich in organischen Solvenzien. Unlöslich in verd. Alkalilauge; die rötlichgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresziert nicht.

Anhydro-[7.8-dibenzoyloxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol] $C_{36}H_{24}O_5 = OC_{22}H_{14}(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 7.8-Dioxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyryliumchlorid, gelöst in überschüssiger 2%iger Natriumäthylatlösung, durch Schütteln mit Benzoylchlorid in der Kälte (B., G., *B.* 35, 1802). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Benzol + Ligroin).

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Erweicht bei 176° und schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser. Unlöslich in Natronlauge; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

10. Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$.

3.6.9-Trioxy-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 3.6-Dioxy-1.2;7.8-dibenzo-xanthydrol, 4'.4''-Dioxy-[dinaphtho-2'.1':2.3;1''.2'':5.6-pyranol-(4)] [1]) $C_{21}H_{14}O_4$, Formel I.

I. HO·(naphtho)–CH(OH)–(naphtho)·OH, –O– bridged   II. HO·(naphtho)–CH=(naphtho)=O, –O– bridged

Anhydroverbindung, 6-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-fluoron $C_{21}H_{12}O_3$, Formel II, s. Syst. No. 2520.

11. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. **3.6-Dioxy-9-phenyl-9-[α-oxy-benzyl]-xanthen(?)** $C_{26}H_{20}O_4$ (s. nebenstehende Formel) s. Bd. VIII, S. 174.

HO·C_6H_3–C(C_6H_5)[CH(OH)·C_6H_5]–C_6H_3·OH (?), –O– bridged

2. **2.3.5-Trioxy-2.3.4.5-tetraphenyl-furantetrahydrid** $C_{28}H_{24}O_4$ = $C_6H_5\cdot HC$—$C(C_6H_5)(OH)$ / $(HO)(C_6H_5)C\cdot O\cdot C(C_6H_5)(OH)$. Eine Verbindung $C_{30}H_{28}O_4$, die vermutungsweise als Dimethyläther, und eine Verbindung $C_{34}H_{30}O_7$, die vermutungsweise als Triacetylderivat des 2.3.5-Trioxy-2.3.4.5-tetraphenyl-furantetrahydrids formuliert wurden, s. Bd. VIII, S. 173. Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] sind diesen Verbindungen von BERGMANN, WEIL, *B.* **63**, 1912; MADELUNG, OBERWEGNER, *A.* **490**, 216, 229 die Konstitutionsformeln $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)$ / $(CH_3\cdot O)(C_6H_5)C\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)$ / $(CH_3\cdot CO\cdot O)(C_6H_5)C\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$ zuerteilt worden.

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$.

1. **Cyclo-Form der Pentosen** $C_5H_{10}O_5$. Die Pentosen $C_5H_{10}O_5$ sind nach der Systematik dieses Handbuches (vgl. Bd. I, S. 37—38) gemäß ihren acyclischen Formeln $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CHO$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ Bd. I, S. 859 bis 870 eingeordnet.

Alkylderivate s. bei den einzelnen Pentosen; z. B. α-Methyl-l-arabinosid Bd. I, S. 864.

Benzylderivate s. bei Benzylalkohol; z. B. Benzylarabinosid Bd. VI, S. 435.

Acylderivate aus organischen Säuren s. bei den entsprechenden Carbonsäuren; z. B. Tetraacetylarabinose Bd. II, S. 157; Tetracarbanilsäureester der Xylose Bd. XII, S. 339.

Acylderivate aus anorganischen Säuren s. bei den einzelnen Pentosen; z. B. l-Arabinose-tetranitrat Bd. I, S. 863.

Natürliche Polysaccharide und komplexe Kohlenhydrate s. Syst. No. 4748—4774.

Natürliche Glykoside s. Syst. No. 4775—4777.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_5$.

1. ***3.4.5.2¹-Tetraoxy-2-methyl-pyrantetrahydrid*** (konfigurativ dem d-Sorbit entsprechend), ***1.5-Anhydro-d-sorbit, Styracit*** $C_6H_{12}O_5$ =
HO·HC·CH(OH)·CH·OH
H_2C——O——CH·CH_2·OH. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ZERVAS, *B.* **63**, 1689. — *V.* In der Fruchtschale von Styrax Obassia Siebold et Zuccarini zu etwa 10% (ASAHINA, *Ar.* **245**, 235; **247**, 157). — *Darst.* Man kocht die Fruchtschalen mit Wasser, dampft die Lösung ein, extrahiert den Rückstand mit siedendem 90%igem Alkohol und verdampft den Alkohol (A., *Ar.* **247**, 157). — Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in weißen, ziemlich hygroskopischen Prismen von anfangs süßem, hinterher bitterlichem Geschmack; F: 155°; sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Aceton (A., *Ar.* **245**, 326). Farblos löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, leicht löslich in konz. Salpetersäure; durch Zusatz von Wasser wird die Lösung nicht gefällt (A., *Ar.* **245**, 326). $[\alpha]_D^{17}$: —50° (in Wasser; 0,0730 g in 3,4444 g Lösung) (Z., *B.* **63** [1930], 1690). — Reduziert FEHLINGsche Lösung selbst nach dem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren nicht; gibt die MOLISCH-UDRÁNSZKYsche Reaktion (vgl. Bd. I, S. 816) nicht; reagiert mit Phenylhydrazinacetat nicht (A., *Ar.* **245**, 326). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme unter Spiegelbildung (A., *Ar.* **245**, 326). Wird durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (A., *Ar.* **247**, 160). Liefert mit kalter Salpeterschwefelsäure ein Tetranitrat (s. u.) (A., *Ar.* **247**, 159). Gibt bei der Destillation mit 57%iger Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von gelbem Phosphor ein bei 165—170° siedendes Hexyljodid (vgl. Bd. I, S. 146) (A., *Ar.* **245**, 328). Liefert mit Benzoylchlorid und Kalilauge ein Tetrabenzoat (s. u.) (A., *Ar.* **247**, 158). Gärt in wäßr. Lösung mit Saccharomyces Pasteurianus (A., *Ar.* **245**, 326).

Tetrabenzoat $C_{34}H_{28}O_9$ = $OC_6H_8(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Aus Styracit und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (ASAHINA, *Ar.* **247**, 158). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: —150,42° (in Chloroform; p = 1,59).

Disulfat $C_6H_{12}O_{11}S_2$ = $OC_6H_8(OH)_2(O\cdot SO_3H)_2$. *B.* Aus 10 g Styracit und 40 ccm kalter konz. Schwefelsäure (A., *Ar.* **247**, 159). — $BaC_6H_{10}O_{11}S_2$. Weißes Pulver.

Tetranitrat $C_6H_8O_{13}N_4$ = $OC_6H_8(O\cdot NO_2)_4$. *B.* Aus 5 g Styracit und einem kalten Gemisch aus je 50 ccm konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (A., *Ar.* **247**, 159). — Nadeln (aus absol. Alkohol), Prismen (aus Chloroform). F: 106°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in heißem Alkohol, leicht in Benzol, Aceton, Äther, Eisessig. $[\alpha]_D^{17}$: —31,82° (in Aceton; p = 3,16). Explodiert durch Schlag heftig.

2. Als Derivate des ***3.4.5.2¹-Tetraoxy-2-methyl-pyrantetrahydrids***
$C_6H_{12}O_5$ = HO·HC·CH(OH)·CH·OH / H_2C——O——CH·CH_2·OH sind auf Grund neuerer Forschungen die in Bd. II, S. 161—165 aufgeführten **Acetohalogenaldohexosen** $C_{14}H_{19}O_9Hlg$ anzusehen.

3. ***Mannitane*** $C_6H_{12}O_5$ = $OC_6H_8(OH)_4$ (?), s. bei d-Mannit, Bd. I, S. 538.

4. ***Dulcitan*** $C_6H_{12}O_5$ = $OC_6H_8(OH)_4$ (?) s. bei Dulcit, Bd. I, S. 546.

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{12}H_8O_5$.

1. ***1.3.6.8-Tetraoxy-diphenylenoxyd***[1] $C_{12}H_8O_5$, Formel I (systematische Stammverbindung der hier aufgeführten Schwefelverbindungen).

I. HO· ·OH / ·O· / HO OH   II. HO· ·OH / SO_2 / HO OH

1.3.6.8-Tetraoxy-diphenylensulfon[2] $C_{12}H_8O_6S$, Formel II. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. getrocknetem 3.5.3′.5′-Tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1164) in 6—7 Tle. auf 150—160°

[1]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylenoxyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 70.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylensulfon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 72.

erhitzte konzentrierte Schwefelsäure (SELCH, *M.* **14**, 3). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen oder zu sublimieren. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetraacetylderivat $C_{20}H_{16}O_{10}S = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\!\frac{}{SO_2}\!\!>\!C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.3.6.8-Tetraoxy-diphenylensulfon (S. 191) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SELCH, *M.* **14**, 4). — Nadeln (aus Eisessig). F: 256°.

2. ***2.3.6.7-Tetraoxy-diphenylenoxyd***[1] $C_{12}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1200) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 275). — Farblose, an der Luft sich grau färbende Nadeln (aus schwefligsäurehaltigem Wasser). Wird bei 185° violettblau, dann dunkel. Zersetzt sich bei ca. 285° völlig. Unlöslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Eisessig und in Aceton mit gelber Farbe. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst blau, dann bläulichgrün. Eisenchlorid gibt grünlich-schwarze Fällung. — Reduziert Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein bei 252° schmelzendes Acetylderivat.

3. ***x.x.x'.x'-Tetraoxy-diphenylenoxyd*** $C_{12}H_8O_5 = (HO)_2C_6H_2\!-\!O\!-\!C_6H_2(OH)_2$.

Tetraacetylderivat $C_{20}H_{16}O_9 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\!-\!O\!-\!C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Bisoxyhydrochinons von BREZINA (Bd. VI, S. 1202) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, neben dem Hexaacetat des Bisoxyhydrochinons (BREZINA, *M.* **22**, 595). — F: 240—245°. Schwer löslich in Alkohol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blaugrün.

2. 5-[3.4.5.α-Tetraoxy-benzyl]-cumaran[2] $C_{15}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

5-[α-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzyl]-cumaran[2] $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3\!<\!{CH_2 \atop O}\!>\!CH_2$. *B.* Aus 5-[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-cumaran (Syst. No. 2556) durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3668). — Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 108—109°; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (v. K., L., M.). — Liefert mit Natrium und siedendem Alkohol 5-[3.5-Dimethoxy-benzyl]-cumaran (S. 161) (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **41**, 1328).

3. 1.3.6.8-Tetraoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthen $C_{17}H_{18}O_5$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion von 1.6.8-Trioxy-2.4.5.7-tetramethyl-fluoron (Formel II) (Syst. No. 2556) in wäßr. Suspension durch Natriumamalgam (WENZEL, SCHREIER, *M.* **25**, 672). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 320—324°, zersetzt sich bei langsamem Erhitzen. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Oxydiert sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wieder zu 1.6.8-Trioxy-2.4.5.7-tetramethyl-fluoron.

Tetraacetylderivat $C_{25}H_{26}O_9 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(CH_3)_2C_6\!<\!{CH_2 \atop O}\!>\!C_6(CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3.6.8-Tetraoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthen (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., SCH., *M.* **25**, 675). — Weiße Krystalle (aus Aceton oder Benzol). F: 268—270°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert. — Geht beim Kochen mit Chromsäurelösung und Eisessig in 1.3.6.8-Tetraacetoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthydrol (S. 214) über.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylenoxyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 70.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaran" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 50.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_5$.

1. ***2.7- oder 4.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-chromen***[1]), ***7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_5$, Formel I oder II, vielleicht auch ***2.4-Dioxy-ω-[2.4-dioxy-α-methyl-benzal]-acetophenon***, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen vgl. die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158), bei Anhydro-[4-methyl-2-(4-oxy-phenyl)-benzopyranol] (Phenacetein, S. 165) sowie besonders BÜLOW, *B.* **36**, 731; BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 354.

I. HO·C₆H₃<C(CH₃)=CH / O—C(OH)>·C₆H₃(OH)·OH

Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.4-dioxy-phenyl)-benzopyranol], Resacetein $C_{16}H_{12}O_4$. *B.* Resacetein bezw. seine Salze entstehen beim Erhitzen von Resorcin (Bd. VI, S. 796) oder Resacetophenon (Bd. VIII, S. 266) mit Eisessig und Zinkchlorid (NENCKI, SIEBER,

II. HO·C₆H₃<C(CH₃)(OH)—CH / O——C>·C₆H₃(OH)·OH   III. HO·C₆H₃(OH)·C(CH₃):CH·CO·C₆H₃(OH)·OH

J. pr. [2] **23**, 539, 541). Durch Erhitzen des Resaceteindiäthyläthers (s. u.) mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150—180°; man löst das entstandene Chlorid (s. u.) in verd. Ammoniak und fällt mit Essigsäure (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 363). — *Darst.* Man kocht 2 Stunden ein Gemisch von 1 Tl. Resorcin, 2 Tln. Eisessig und 3 Tln. Chlorzink; nach dem Erkalten gießt man die Schmelze in Wasser, wäscht das sich abscheidende harzige Produkt gut aus und löst es in heißem Alkohol; die alkoh. Lösung trägt man in sehr verd. Ammoniak ein und versetzt die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion; aus dem hierbei erhaltenen Niederschlag extrahiert siedender Alkohol eine neben Resacetein entstandene Verbindung[2]), während Resacetein ungelöst bleibt (BÜLOW, *B.* **36**, 733). — Rotes amorphes Pulver, das beim Zerreiben grüngoldnen Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, löslich in Pyridin mit dunkelroter Farbe (BÜ., SAU., *B.* **37**, 365). Leicht löslich in Essigsäure, in verd. Salzsäure mit gelber Farbe, löslich in Alkalien mit roter Farbe (N., SIE.). Beim Kochen von Resacetein mit 10%iger Natronlauge entstehen Resacetophenon, Resorcin und Essigsäure (BÜ., *B.* **36**, 734).

7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze, Resaceteinsalze $[C_{16}H_{13}O_4]Ac$. — Chloride. $[C_{16}H_{13}O_4]Cl + {}^1/_2H_2O$. Stahlblaue, grün und rot schillernde Krystalle (BÜ., SAU.). — $[C_{16}H_{13}O_4]Cl + 2H_2O$. Rote Prismen, die bei 110° wasserfrei werden (N., SIE.). — Sulfat $[C_{16}H_{13}O_4]_2SO_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser (N., SIE.). — Pikrat $[C_{16}H_{13}O_4]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$. Rotbraune Nadeln (aus pikrinsäurehaltigem Wasser). Leicht löslich in 96%igem Alkohol (BÜ.).

Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol], Resaceteindiäthyläther $C_{20}H_{20}O_4$. *B.* Durch Einw. von Natriumacetat auf die wäßrig-alkoholische Lösung des 7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorids (s. u.) (BÜ., SAU., *B.* **37**, 358). — Zinnoberrote Nadeln (aus 1 Tl. Alkohol + 4 Tln. Wasser). Schmilzt zwischen 77° und 81°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sonst leicht löslich (BÜ., SAU., *B.* **37**, 359). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme 7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyran (S. 182) (BÜ., SAU., *B.* **37**, 361). Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge Resorcin (Bd. VI, S. 796), Resacetophenon (Bd. VIII, S. 266), Resacetophenondiäthyläther und Essigsäure (BÜ., SAU., *B.* **37**, 365). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150—180° Resacetein (s. o.) (BÜ., SAU., *B.* **37**, 363).

7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{20}H_{21}O_4]Ac$. — Chlorid $[C_{20}H_{21}O_4]Cl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2.4-Diäthoxy-benzoylaceton (Bd. VIII, S. 404) und Resorcin in Eisessig (BÜ., SAU.). Orangerote Krystalle. Färbt sich bei 185° dunkler, bei 205—210° schwarz und schmilzt bei 235° unter Zersetzung. — Sulfat $[C_{20}H_{21}O_4]O\cdot SO_3H + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt

---

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Diese in Bd. VI, S. 811 Zeile 10—16 aufgeführte Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von KEHRMANN, *A.* **372**, 347 als 6-Oxy-9-methyl-fluoron (Syst. No. 2514) erkannt worden.

zwischen 215° und 217° unter Dunkelfärbung. — Pikrat $[C_{20}H_{21}O_4]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Nadeln (aus pikrinsäurehaltigem Äther). Zersetzt sich gegen 235°. Leicht löslich in siedendem Pyridin, sonst schwer löslich. — $2[C_{20}H_{21}O_4]Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Anhydro-[7-acetoxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol], Resaceteindiäthylätheracetat $C_{22}H_{22}O_5 = OC_{16}H_9(O\cdot C_2H_5)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Durch Kochen von 2 g Resaceteindiäthyläther und 9 g Essigsäureanhydrid (Bü., SAU., *B.* **37**, 361). — Granatrote sechsseitige Tafeln (aus Pyridin). Schmilzt zwischen 228° und 242°. Leicht löslich in heißem Pyridin, sonst schwer löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Anhydro-[7-acetoxy-4-methyl-2-(2.4-diacetoxy-phenyl)-benzopyranol], Resaceteintriacetat $C_{22}H_{18}O_7 = OC_{16}H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Resacetein (S. 193) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 58; Bü., SAU., *B.* **37**, 364). — Rote, goldglänzende Tafeln (aus Eisessig). F: 229° (RA.). Beginnt bei 229° zu schmelzen, wird bei ca. 235° dunkel und harzig, bei 239—240° zähflüssig (Bü., SAU.). Sehr wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol (Bü., SAU.).

Anhydro-[8-nitroso-7-oxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{20}H_{19}O_5N$. *B.* Man löst 7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (S. 193) in essigsäurehaltigem Wasser in der Siedehitze auf, filtriert und fügt eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumnitrit hinzu (Bü., SAU., *B.* **37**, 360). — Bronzeglänzende Krystalle. Schmilzt zwischen 170° und 178°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Pyridin; löslich in Alkalien mit dunkelroter, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

2. ***7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-[1.4-chromen]*** [1], ***7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyran, 7.2'.3'.4'-Tetraoxy-4-methyl-flaven*** [2] $C_{16}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

7-Acetoxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyran, 2'.3'.4'-Trimethoxy-7-acetoxy-4-methyl-flaven [2] $C_{21}H_{22}O_6 =$
$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH \\ O \text{———} C\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3 \end{matrix}$. *B.* Man kocht 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (S. 217) kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat, fügt dann Eisessig hinzu und trägt Zinkstaub ein (BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 224). — Grünlichgelbes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Schwärzt sich beim Erhitzen und schmilzt bei 230—235°. Löslich in Eisessig, Benzol, siedendem Alkohol.

3. ***3.7.5'.6'-Tetraoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen]-dihydrid-(3.4)*** [3], ***Brasilin*** $C_{16}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WERNER, PFEIFFER, *Chemische Zeitschrift* **3**, 390, 420; W. H. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 496; ENGELS, W. H. PER., ROB., *Soc.* **93**, 1129 [4]). — *Vorkommen und Gewinnung.* Brasilin findet sich in dem als „Rotholz" bezeichneten Kernholz verschiedener Caesalpiniaarten wie Caesalpinia echinata Lam., Caesalpinia brasiliensis Sw., Caesalpinia crista, Caesalpinia Sappan L. (Fernambuk- oder echtes Brasilienholz, Bahiarotholz, Limaholz, St.-Martha- und Nicaraguaholz, Sappanholz) (vgl. CHEVREUL, *A. ch.* [1] **66**, 225; BOLLEY, GREIFF, *Schweizerische Polytechnische Zeitschrift* **9**, 132; *Bl.* [2] **3**, 140; *J.* **1864**, 545; H. RUPE, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1. Teil [Braunschweig 1900], S. 124; WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1929], S. 509, 510) und ist

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

[4]) Die von diesen Autoren angegebene Konstitution des Brasilins wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von PFEIFFER, ANGERN, HAACK, WILLEMS, *B.* **61**, 839 und W. H. PERKIN, RÂY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1504 bis auf die Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe synthetisch begründet. — Ältere Erörterungen zur Konstitution des Brasilins: GILBODY, W. H. PERKIN, *Chem. N.* **79**, 153; FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 1026; *C.* **1900** I, 133; SCHALL, *B.* **32**, 1045; HERZIG, *M.* **20**, 461; GIL., W. H. PER., YATES, *Soc.* **79**, 1401; HER., POLLAK, *M.* **22**, 207; v. K., LAMPE, *B.* **35**, 1667; BOLLINA, v. K., TAMBOR, *B.* **35**, 1675; W. H. PER., *Soc.* **81**, 221, 1008; HER., POL., *M.* **23**, 166; v. K., *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **3**, 14 Anm.; HER., POL., *M.* **27**, 746; *B.* **39**, 267.

darin nach ZÜBELEN (s. ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. V [Berlin-Wien 1930], S. 144) nicht als Glykosid vorhanden. — Zur Gewinnung des Brasilins benutzt man die beim Aufbewahren der käuflichen Rotholzextrakte sich absetzenden, hauptsächlich aus Brasilincalcium bestehenden Krystallkrusten; man reinigt sie durch Zerreiben mit 5% Salzsäure enthaltendem Wasser, Kochen des Rückstandes mit Wasser unter Zusatz von 10—15% Alkohol und Umkrystallisieren aus heißem Wasser (KOPP, *B.* **6**, 447). Die Reinigung der rohen Krystallkrusten gelingt auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus schwefelsäurehaltigem Wasser (GILBODY, W. H. PER., YATES, *Soc.* **79**, 1396) oder durch Umkrystallisieren aus kochendem, mit 5—10% Alkohol versetztem Wasser unter Zugabe von etwas Salzsäure und Zinkstaub (LIEBERMANN, BURG, *B.* **9**, 1885).

Physikalische Eigenschaften. Brasilin krystallisiert nach LIEBERMANN, BURG aus konzentrierteren Lösungen in kompakten, klaren, bernsteingelben Krystallen mit 1 H_2O, aus verdünnteren Lösungen in weißen, verfilzten Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O; beide Hydrate werden bei 130° wasserfrei (LIE., BURG). BOLLEY, GREIFF erhielten aus absol. Alkohol wasserfreie bernsteingelbe Krystalle (vgl. SCHALL, *B.* **27**, 530). Brasilin färbt sich am Sonnenlicht rötlich (SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] **102**, 167). Zersetzt sich beim Erhitzen über 130° (BOL., GREIFF; LIE., BURG). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (BOL., GREIFF). Die Löslichkeit in Eisessig nimmt bei längerem Aufbewahren ab (SCHALL, *B.* **35**, 2306). Ist optisch aktiv (HERZIG, POLLAK, KLUGER, *M.* **27**, 753). Besitzt einen süßlichen Geschmack (LIE., BURG). Färbt sich mit einer Spur Eisenchlorid in verd. Alkohol braun (SCHALL, DRALLE, *B.* **21**, 3013).

Chemisches Verhalten. Bei der trocknen Destillation des Brasilins entsteht Resorcin (KOPP). Brasilin geht durch Oxydation an der Luft in Brasilein (Formel I auf S. 198) über; daher nehmen neutrale wäßrige oder alkoholisch-wäßrige Brasilinlösungen an der Luft allmählich eine gelbe, dann rotgelbe Färbung und zugleich orangegelbe Fluorescenz an (SCHAER, *Ar.* **243**, 212; vgl. SCHÖN.; KOPP). Lösungen des Brasilins in Ammoniak und Alkalien färben sich an der Luft sofort carminrot (BOL., GREIFF; KOPP; LIE., BURG; SCHAER; vgl. HUMMEL, A. G. PERKIN, *Soc.* **41**, 373; *B.* **15**, 2343; HER., *M.* **19**, 739). Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption in verd. Natronlauge: LEPETIT, *Bl.* [3] **23**, 627. Über den Einfluß weiterer alkal. Substanzen, namentlich von Alkaloiden, auf die spontane Oxydation des Brasilins vgl. SCHAER. Weiteres über die Oxydation des Brasilins zu Brasilein s. u. Leitet man in eine alkal. Brasilinlösung Luft bis zum Auftreten einer braunen Färbung, so erhält man 7-Oxy-3.4-dioxo-chroman (Syst. No. 2532) und eine bei 206° unter Zersetzung schmelzende Säure (β-Resorcylsäure?) (SCHALL, DRA., *B.* **21**, 3016; **22**, 1558, 1564; **25**, 19; vgl. SCHALL, *B.* **27**, 528; **32**, 1045; FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 1024). Beim Behandeln von Brasilin mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht β.β.β-Trichlor-α.α-dioxy-propionsäure („Isotrichlorglycerinsäure", Bd. III, S. 623) (BENEDIKT, *A.* **178**, 101 Anm.). Bei der Einw. von Bromdämpfen auf Brasilin entsteht Tetrabrombrasilin (S. 198) (BUCHKA, ERCK, *B.* **18**, 1141; vgl. SCHALL, DRA., *B.* **23**, 1429). Behandelt man Brasilin mit Brom in Eisessig in der Kälte, so läßt sich je nach den Bedingungen Dibrombrasilin (S. 197) oder Tribrombrasilin (S. 198) gewinnen (SCHALL, DRA., *B.* **22**, 1550, 1552, 1563; SCHALL, *B.* **27**, 527; vgl. auch LIE., BURG). Über die Einw. von Brom auf Brasilin in Eisessig in der Wärme vgl.: SCHALL, DRA., *B.* **21**, 3016; **22**, 1553, 1563; **23**, 1429; vgl. auch EN., W. H. PER., ROB., *Soc.* **93**, 1116. Brasilin wird durch wäßrig-alkoholische Jodlösung zu Brasilein oxydiert (LIE., BURG; EN., W. H. PER., ROB., *Soc.* **93**, 1131). Ebenso wirkt Natriumjodat auf Brasilin (P. MAYER, *C.* **1904** II, 228). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine essigsaure Lösung von Brasilin entsteht in geringer Menge 2.4.6-Trinitro-resorcin (Styphninsäure, Bd. VI, S. 830) (BUCH., ERCK). Trägt man in eine eisgekühlte 10—16%ige Lösung von 1 Mol.-Gew. Brasilin in Eisessig 1 Mol.-Gew. gepulvertes Kaliumnitrit ein und läßt mehrere Stunden stehen, so scheidet sich Brasilein ab (SCHALL, DRA., *B.* **23**, 1433; SCHALL, *B.* **35**, 2306). Salpetersäure wirkt auf Brasilin unter Bildung von 2.4.6-Trinitro-resorcin ein (REIM, *B.* **4**, 334). Bei vorsichtiger Behandlung mit konz. Salpetersäure in alkoholisch-ätherischer Lösung läßt sich Brasilein erhalten (BUCH., ERCK; vgl. REIM). Zur Einw. von rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure verschiedener Konzentrationen bei Temperaturen bis 150° vgl. WIEDEMANN, *B.* **17**, 194. Erhitzt man 2 g Brasilin mit 1,5—2 g rotem Phosphor und 20 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 200°, so entsteht ein aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Öl (SCHALL, *B.* **27**, 529). Durch Erhitzen von Brasilin mit Zinkstaub entsteht Resorcin (DRA., *B.* **17**, 375). Brasilin liefert in der Kalischmelze Resorcin (LIE., BURG), neben Ameisensäure, Essigsäure (WIE.) und Oxalsäure (DRA., *B.* **17**, 375) sowie Protocatechusäure (Bd. X, S. 389) (HER., *M.* **19**, 738). Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Brasilin: SCHALL, *B.* **35**, 2306. — Die Einw. von Methyljodid und Natriumäthylat oder -methylat auf Brasilin in der Wärme führt zur Bildung von Brasilin-trimethyläther (S. 196) (SCHALL, DRA., *B.* **20**, 3365; **21**, 3009; HER., *M.* **14**, 56; SCHALL, *B.* **25**, 3670; **27**, 525; GIL., W. H. PER., YA., *Soc.* **79**, 1403). Brasilintrimethyläther entsteht auch durch Zufügen von Dimethylsulfat und warmer 50%iger Kalilauge zu einer heißen alkoholischen Lösung des Brasilins (v. KOST., LAMPE, *B.* **35**, 1669). Durch 5—10 Minuten langes Erhitzen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler entsteht Brasilintriacetat

(S. 197) (BUCH., ERCK), durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° entsteht Brasilintetraacetat (S. 197) (LIE., BURG; BUCH., ERCK).

Brasilinblei $PbC_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 130° unter Dunkelfärbung (LIE., BURG).

Brasilin-trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WERNER, PFEIFFER, *Chemische Zeitschrift* **3**, 421; PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 493. — *B.* Aus Brasilin, Methyljodid und Natriumäthylat beim Erwärmen auf dem Wasserbade (SCHALL, DRALLE, *B.* **20**, 3365; HERZIG, *M.* **14**, 56; SCH., *B.* **25**, 3670; **27**, 525). Durch Zufügen von Dimethylsulfat und warmer 50%iger Kalilauge zu einer heißen alkoholischen Lösung von Brasilin (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **35**, 1669). — *Darst.* Man löst 143 g Brasilin in möglichst wenig heißem absolutem Methylalkohol, fügt eine methylalkoholische Lösung von 35 g Natrium und darauf 250 g Methyljodid hinzu und erhitzt 50 Stunden auf 60—65° unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt; das Reaktionsprodukt gießt man in 6 l Wasser, läßt 24 Stunden stehen und extrahiert die gebildete Fällung nach dem Filtrieren mit Äther (GILBODY, PER., YATES, *Soc.* **79**, 1403; vgl. SCH., D., *B.* **21**, 3009). Zweckmäßiger löst man 1 Mol.-Gew. Brasilin in siedendem Alkohol, setzt 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und 4 Mol.-Gew. warme 50%ige Kalilauge hinzu, trägt nach Ablauf der stürmischen Reaktion nochmals dieselben Quantitäten Dimethylsulfat und Kalilauge ein, verdünnt mit Wasser, filtriert und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (v. K., L.; vgl. PER., *Soc.* **81**, 1059). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Äther). Monoklin prismatisch (SCH., D., *B.* **21**, 3010; STENGEL, *M.* **15**, 271, 272; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 648). F: 138—139° (SCH., D., *B.* **20**, 3365; **21**, 3010), 139—140° (v. K., L.). Bei der Abkühlung des geschmolzenen Trimethyläthers entsteht eine amorphe Form desselben, die bei 82—86° schmilzt und durch längeres Liegen bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen auf 89° wieder in die krystallisierte Form übergeht (SCH., D., *B.* **23**, 1430). Ist an der Luft beständig (SCH., D., *B.* **20**, 3365). Unlöslich in Alkalien (SCH., *B.* **25**, 3670; H., *M.* **15**, 139). — Wird von Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure zu Trimethylbrasilon (Formel V auf S. 199) oxydiert, daneben entstehen 5.6-Dimethoxyphthalid (Syst. No. 2531), 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure (Bd. X, S. 381), 4.5-Dimethoxy-phthalsäure (Bd. X, S. 552) und wahrscheinlich 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxybrenztraubensäure (?) (Bd. X, S. 381) (PER., *Soc.* **81**, 1016; GIL., PER., *Soc.* **81**, 1040, 1042). Trimethylbrasilon entsteht in besserer Ausbeute, wenn man die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte ausführt (GIL., PER., *Soc.* **81**, 1041; v. K., L.; H., POLLAK, *M.* **23**, 173). Beim Behandeln von Brasilintrimethyläther mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung entstehen Brasilsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<_{O—CH_2}^{CO\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2625), Brasilinsäure (Formel IV auf S. 198), 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure, 4.5-Dimethoxy-phthalsäure, 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 558), 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure (Bd. X, S. 1038), 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxybrenztraubensäure (?), Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure (GIL., PER., YA., *Soc.* **79**, 1399, 1404; PER., *Soc.* **81**, 1011, 1022). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entstehen je nach den Bedingungen Brombrasilin-trimethyläther (S. 197), Dibrombrasilin-trimethyläther (S. 198) oder höher bromierte Produkte (SCH., D., *B.* **21**, 3014; **23**, 1431, 1432, 1437; vgl. SCH., *B.* **25**, 3670, 3671). Über Einw. von konz. Salzsäure bei 150° vgl. SCH., *B.* **27**, 526. Salpetersäure (D: 1,205) erzeugt eine blutrote, dann braunrote, schließlich olivgrüne Färbung (SCH., D., *B.* **22**, 1547). Beim Eintragen von Brasilintrimethyläther in konz. Schwefelsäure erhält man eine rötlichgelbe, stark grün fluorescierende Lösung (v. K., L.). Brasilintrimethyläther läßt sich durch Methylierung in Brasilintetramethyläther (s. u.) überführen (SCH., *B.* **27**, 524; H., *M.* **15**, 141; H., POL., *M.* **27**, 745). Beim Behandeln von Brasilintrimethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCH., *B.* **27**, 525; H., *M.* **15**, 139; v. K., L.) oder mit Acetylchlorid (SCH., *B.* **27**, 526) entsteht Brasilin-trimethyläther-acetat (S. 197).

Brasilin-tetramethyläther $C_{20}H_{22}O_5 = OC_{16}H_{10}(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Man erhitzt eine Lösung des Brasilintrimethyläthers (s. o.) in Benzol mit Natrium im Druckrohr auf 120°, entfernt das unveränderte Natrium und erhitzt die Mischung mit Methyljodid im Druckrohr auf 120° (SCHALL, *B.* **27**, 524). Entsteht auch durch Erwärmen von Brasilintrimethyläther mit festem Kaliumhydroxyd und etwas absol. Alkohol und längeres Erhitzen der Lösung mit Methyljodid auf dem Wasserbade (HERZIG, *M.* **15**, 141; vgl. SCHALL). Aus Brasilintrimethyläther durch Einw. von Diazomethan oder durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Kali (H., POLLAK, *M.* **27**, 745). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). Monoklin (domatisch) (STENGEL, *M.* **15**, 269; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 648). F: 137—138° (H.). Der geschmolzene Äther erstarrt bei raschem Abkühlen amorph, schmilzt dann bei 66—69° und wird gegen 78° wieder krystallinisch (SCH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (H.).

Brasilin-methyläther-triäthyläther $C_{23}H_{28}O_5 = OC_{16}H_{10}(O\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Man erhitzt Brasilintrimethyläther mit Natrium in Benzollösung im Druckrohr auf 120°, entfernt das überschüssige Natrium und erhitzt die Mischung mit Äthyljodid im Druckrohr auf 120° (SCHALL, *B.* **27**, 525). Entsteht auch aus Brasilintrimethyläther durch 1-stündiges Erhitzen mit Äthyljodid und etwas festem Kali auf dem Wasserbade (SCH.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

Brasilin-trimethyläther-acetat $C_{21}H_{22}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brasilintrimethyläther beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, *B.* **27**, 525; HERZIG, *M.* **15**, 139; v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **35**, 1669) oder mit Acetylchlorid (SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173° (SCH.), 172—174° (H., *M.* **15**, 139), 174° bis 176° (v. KO., L.). Existiert auch in einer amorphen Form (H., *M.* **15**, 139), die bei 80—90° schmilzt (SCH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (H., *M.* **15**, 140). $[\alpha]^{20}$: +128° 14′ (1,0008 g in 100 ccm Eisessig) (H., POLLAK, KLUGER, *M.* **27**, 753). — Bei der Einw. von Chromsäure in Eisessig in der Kälte entsteht Trimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$ (Syst. No. 2568) (v. KO., L.; vgl. H., P., *M.* **23**, 167, 171).

Brasilin-triacetat $C_{22}H_{20}O_8$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erhitzen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (BUCHKA, ERCK, *B.* **18**, 1139). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 105° bis 106°.

Brasilin-tetraacetat $C_{24}H_{22}O_9 = OC_{16}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid auf 130° (LIEBERMANN, BURG, *B.* **9**, 1886; BUCHKA, ERCK, *B.* **18**, 1139). Entsteht auch in geringer Menge bei der reduzierenden Acetylierung des Brasileins (Syst. No. 2557), neben anderen Produkten (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 3952; *M.* **25**, 884). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 149—151° (L., BURG; BUCH., E.). $[\alpha]^{30}$: +76° 24′ 31″ (0,5624 g in 50 ccm Eisessig) (H., P., KLUGER, *M.* **27**, 754). — Liefert mit Brom in Eisessig in der Kälte Brombrasilin-tetraacetat (s. u.) (BUCH., *B.* **17**, 685), bei der Einw. von überschüssigem Brom in Dampfform Tribrombrasilin-tetraacetat (F: 145—147°) (S. 198) (BUCH., E.).

Brombrasilin $C_{16}H_{13}O_5Br = OC_{16}H_9Br(OH)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Brombrasilintetraacetat mit Barytwasser (BUCHKA, ERCK, *B.* **18**, 1140). — Blättchen (aus schweflige Säure enthaltendem Wasser), die bei 100°, anscheinend unter Abgabe von Krystallwasser, verwittern.

Tetraacetat $C_{24}H_{21}O_9Br = OC_{16}H_9Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch allmähliches Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Brasilintetraacetat mit einer eisessigsauren Lösung von Brom in der Kälte (BUCHKA, *B.* **17**, 685). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°.

Brombrasilin-trimethyläther $C_{19}H_{19}O_5Br = OC_{16}H_9Br(OH)(O\cdot CH_3)_3$ (ist nach SCHALL, DRALLE, *B.* **22**, 1550, 1563 wahrscheinlich kein Derivat des oben aufgeführten Brombrasilins). *B.* Durch Einw. von 1 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Brasilintrimethyläther in Eisessig (SCH., D., *B.* **21**, 3014; vgl. SCH., *B.* **25**, 3671). — Weiße Prismen (aus verd. Alkohol). F: 181—184° (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 398), 184—185° (SCH.). Sehr beständig gegen Alkalien (H., P.). — Wird von Chromsäure zu Bromtrimethylbrasilon $C_{19}H_{17}O_6Br$ (Syst. No. 2568) oxydiert (H., P.).

Dibrombrasilin $C_{16}H_{12}O_5Br_2 = OC_{16}H_8Br_2(OH)_4$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Brasilin in Eisessig mit Brom, neben Tribrombrasilin (S. 198) (SCHALL, DRALLE, *B.* **22**, 1550; vgl. SCH., *B.* **27**, 527). — Fast weiße Blättchen mit $2H_2O$ (aus mit schwefliger Säure versetztem Wasser). Wird bei 130° wasserfrei. Sintert bei 150° und schmilzt bei 170—180° zu einer rubinroten Masse.

Monoacetat $C_{18}H_{14}O_6Br_2 = OC_{16}H_8Br_2(OH)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 170° (SCHALL, *B.* **27**, 528).

Diacetat $C_{20}H_{16}O_7Br_2 = OC_{16}H_8Br_2(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. F: 249° (SCHALL, *B.* **27**, 528).

Tetraacetat $C_{24}H_{20}O_9Br_2 = OC_{16}H_8Br_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Erhitzen von Dibrombrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, DRALLE, *B.* **22**, 1551). — Krystalle mit $2H_2O$ vom Schmelzpunkt 185°. Schwer löslich in Alkohol.

---

[1]) So formuliert auf Grund einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von PERKIN, RAY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1508, 1513.

Dibrombrasilin-trimethyläther $C_{19}H_{18}O_5Br_2 = OC_{16}H_8Br_2(OH)(O \cdot CH_3)_3$. (Über die Zugehörigkeit zu dem auf S. 197 behandelten Dibrombrasilin ist nichts bekannt.) *B.* Bei 12-stündigem Stehen einer $20^0/_0$igen Lösung des Brasilintrimethyläthers in verd. Alkohol mit einer $10^0/_0$igen Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (SCHALL, DRALLE, *B.* **23**, 1431; vgl. SCH., *B.* **25**, 3670). — Gelblichweiße Krystalle (aus Alkohol). F: 215°. Unlöslich in Alkalien.

Tribrombrasilin $C_{16}H_{11}O_5Br_3 = OC_{16}H_7Br_3(OH)_4$. *B.* Bei 1-stündigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Brasilin mit 6 At.-Gew. Brom, beide gelöst in Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* **22**, 1551, 1563). — Krystalle (aus verd. Alkohol unter Zusatz von schwefliger Säure). Bräunt sich bei 197—200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Trimethyläther $C_{19}H_{17}O_5Br_3 = OC_{16}H_7Br_3(OH)(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Tribrombrasilin mit Methyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (SCHALL, *B.* **27**, 527). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 100—105° und schmilzt bei 109—112°.

Trimethyläther-acetat $C_{21}H_{19}O_6Br_3 = OC_{16}H_7Br_3(O \cdot CH_3)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Tribrombrasilin-trimethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder mit Acetylchlorid (SCH., *B.* **27**, 527). — F: 179—180°.

Triacetat $C_{22}H_{17}O_8Br_3 = OC_{16}H_7Br_3(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Tribrombrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, DRALLE, *B.* **22**, 1552; vgl. SCH., *B.* **27**, 527). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

Tribrombrasilin-tetraacetat vom Schmelzpunkt 263° $C_{24}H_{19}O_9Br_3 = OC_{16}H_7Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Tribrombrasilin durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, DRALLE, *B.* **22**, 1552; vgl. SCH., *B.* **27**, 527). — F: 263°. Sehr schwer löslich in $98^0/_0$igem Alkohol.

Tribrombrasilin-tetraacetat vom Schmelzpunkt 145—147° $C_{24}H_{19}O_9Br_3 = OC_{16}H_7Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ (ist kein Derivat des oben behandelten Tribrombrasilins; vgl. SCHALL, DRALLE, *B.* **22**, 1563). *B.* Bei der Einw. von Bromdämpfen auf Brasilintetraacetat (BUCHKA, ERCK, *B.* **18**, 1140). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 145—147°.

Tetrabrombrasilin $C_{16}H_{10}O_5Br_4 = OC_{16}H_6Br_4(OH)_4$. *B.* Bei der Einw. von Bromdämpfen auf Brasilin (BUCHKA, ERCK, *B.* **18**, 1141; vgl. SCHALL, DRALLE, *B.* **23**, 1429). — Nadeln (aus mit wäßriger schwefliger Säure versetztem Alkohol). Löst sich in Alkalien mit wenig beständiger violetter Farbe.

Tetraacetat $C_{24}H_{18}O_9Br_4 = OC_{16}H_6Br_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrabrombrasilin mit geschmolzenem Natriumacetat und Acetylchlorid (BUCHKA, ERCK, *B.* **18**, 1141). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220—222°.

Zusammenstellung der Abkömmlinge des Brasilins.

Brasilein $C_{16}H_{12}O_5$, Formel I, s. Syst. No. 2557.
Isobrasileinsalze $[C_{16}H_{11}O_4]Ac$ s. S. 201, 202.
Trimethyldihydrobrasileinol $C_{19}H_{20}O_6$, Formel II, s. S. 218.
Tetramethyldihydrobrasileinol $C_{20}H_{22}O_6$, Formel III, s. S. 218.

HO O | CH₂ C·OH | HO· O CH₂

I. II. III.

Brasilinsäure $C_{19}H_{18}O_9$, Formel IV, s. Bd. X, S. 1042.
Norbrasilinsäure $C_{16}H_{12}O_9$, Formel V, s. Bd. X, S. 1042.

IV. V.

Lacton der Dihydrobrasilinsäure $C_{19}H_{18}O_8$, Formel I, s. Syst. No. 2568.
Brasilsäure $C_{12}H_{12}O_6$, Formel II, s. Syst. No. 2625.

I. II.

Anhydrobrasilsäure $C_{12}H_{10}O_5$, Formel III, s. Syst. No. 2624.
Lacton der Dihydrobrasilsäure $C_{12}H_{12}O_5$, Formel IV, s. Syst. No. 2827.

III. IV.

Trimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$, Formel V, s. Syst. No. 2568.
Pseudotrimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$, Formel VI, s. Syst. No. 2616.

V. VI.

α-Anhydrotrimethylbrasilon $C_{19}H_{16}O_5$, Formel VII, s. S. 204.
Di-[α-anhydrotrimethylbrasilon] $C_{38}H_{30}O_{10}$, Formel VIII, s. Syst. No. 2735.

VII. VIII.

β-Anhydrotrimethylbrasilon $C_{19}H_{16}O_5$, Formel IX, s. S. 203.
Desoxytrimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_4$, Formel X, s. S. 183.

IX. X.

Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon $C_{19}H_{19}O_9N$ (Formel XI bezw. XII) s. Bd. X, S. 380.

XI. XII.

Nitroacetoxydihydrotrimethylbrasilon $C_{21}H_{21}O_{10}N$, Formel XIII, s. Syst. No. 2843.
Brasan $C_{16}H_{10}O$, Formel XIV, s. S. 84.

XIII. XIV.

2. **2.5-oder 4.5-Dioxy-4.7-dimethyl-2-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-chromen**[1]**, 5-Oxy-4.7-dimethyl-2-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-benzopyranol** $C_{18}H_{18}O_5$, Formel I oder II.

Anhydro-[5-oxy-4.7-dimethyl-2-(2.6-dioxy-4-methyl-phenyl)-benzopyranol], Orcacetein $C_{18}H_{16}O_4$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* **36**, 733; LUDWINOWSKY, TAMBOR, *B.* **39**, 4039 sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol, S. 158 und bei Anhydro-[4-methyl-2-(4-oxy-phenyl)-benzopyranol] (Phenacetein, S. 165). — *B.* Beim Erhitzen von 10 g wasserfreiem Orcin (Bd. VI, S. 882) mit 15 g Eisessig und 20 g Zinkchlorid auf 190—195°, neben anderen Produkten (RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 56). — Gelbes amorphes Pulver; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Benzol; schwer löslich in verd. Ammoniak, leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz (R.).

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_5$.

1. ***5.7-Dioxy-2-[2.4-dioxy-phenyl]-4-methylen-[1.4-chromen]***[1]***, 5.7.2'.4'-Tetraoxy-4-methylen-flaven***[2] $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

Diäthyläther $C_{20}H_{20}O_5$. Vgl. hierzu Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol], S. 215.

2. ***6.7-Dioxy-2-[2.4-dioxy-phenyl]-4-methylen-[1.4-chromen]***[1]***, 6.7.2'.4'-Tetraoxy-4-methylen-flaven***[2] $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

Diäthyläther $C_{20}H_{20}O_5$. Vgl. hierzu Anhydro-[6.7-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol], S. 216.

Diäthylätherdiacetat $C_{24}H_{24}O_7$. Vgl. hierzu Anhydro-[6.7-diacetoxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol], S. 216.

3. ***7.8-Dioxy-2-[2.4-dioxy-phenyl]-4-methylen-[1.4-chromen]***[1]***, 7.8.2'.4'-Tetraoxy-4-methylen-flaven***[2] $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

Diäthyläther $C_{20}H_{20}O_5$. Vgl. hierzu Anhydro-[7.8-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol], S. 216.

Diäthylätherdiacetat $C_{24}H_{24}O_7$. Vgl. hierzu Anhydro-[7.8-diacetoxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol], S. 216.

4. ***7-Oxy-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-4-methylen-[1.4-chromen]***[1]***, 7.2'.3'.4'-Tetraoxy-4-methylen-flaven***[2] $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.3.4-trioxy-phenyl)-benzopyranol], S. 217.

5. ***2.7.5'.6'- oder 4.7.5'.6'-Tetraoxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen]***[3]***, 7.5'.6'-Trioxy-[indeno-1'.2':2.3-benzopyranol]***[3] $C_{16}H_{12}O_5$, Formel III oder IV.

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

2.7- oder 4.7 - Dioxy - 5'.6' - dimethoxy - [indeno - 1'.2':2.3 - chromen] [1]), **7 - Oxy-5'.6' - dimethoxy - [indeno - 1'.2':2.3 - benzopyranol]** [1]) $C_{18}H_{16}O_5$ = $HO\cdot C_6H_3\langle{}^{CH=C\cdot CH_2}_{O—C(OH)}\rangle C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ oder $HO\cdot C_6H_3\langle{}^{CH(OH)\cdot C\cdot CH_2}_{O—C}\rangle C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. Ist als Pseudobase der 7-Oxy-5'.6'-dimethoxy-indeno-1'.2': 2.3-benzopyryliumsalze (s. u.) anzusehen.

7-Oxy-5'.6'-dimethoxy-indeno-1'.2':2.3-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-5'.6'-dimethoxy-indeno-1'.2':2.3-benzopyroxoniumsalze $[C_{18}H_{15}O_4]Ac$. Zur Konstitution vgl. S. 117. — Chlorid $[C_{18}H_{15}O_4]Cl + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 2 g 2.4-Dioxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 241) und 3 g 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 290) in 25 ccm Methylalkohol (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1105). Durch Einw. heißer Salzsäure auf 5.6-Dimethoxy-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 528) in Alkohol (P., R., T.). Dunkelkarmoisinrote Prismen (aus methylalkoholischer Salzsäure). Färbt sich oberhalb 200° dunkel. Die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert. Löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Liefert mit Natriumacetat einen roten amorphen Niederschlag, der sich in Alkalien und Ammoniak mit tiefroter Farbe löst. — $[C_{18}H_{15}O_4]Cl + FeCl_3$. Dunkelbraunes Krystallpulver (aus Essigsäure); schwer löslich in Wasser und siedendem Eisessig (P., R., T.). — $2[C_{18}H_{15}O_4]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blaßorangefarbener Niederschlag (P., R., T.).

2 oder 4-Oxy-7.5'.6'-trimethoxy-[indeno-1'.2':2.3-chromen] [1]), **7.5'.6'-Trimethoxy-[indeno - 1'.2':2.3 - benzopyranol]** [1]) $C_{19}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CH=C\cdot CH_2}_{O—C(OH)}\rangle C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CH(OH)—C\cdot CH_2}_{O—C}\rangle C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. Ist als Pseudobase der folgenden Salze anzusehen.

7.5'.6'-Trimethoxy-indeno-1'.2':2.3-benzopyryliumsalze, 7.5'.6'-Trimethoxy-indeno-1'.2':2.3-benzopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{17}O_4]Ac$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 117. — Chlorid $[C_{19}H_{17}O_4]Cl + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 4 g 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 242) und 6 g 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 290) in 50 ccm Methylalkohol (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1106). Aus 5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 528) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Suspension oder durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure am Rückflußkühler (P., R., T.). Orangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Methylalkohol). Färbt sich bei ca. 175° dunkel. Löslich in Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1). — $[C_{19}H_{17}O_4]Br + CdBr_2$. Zinnoberroter Niederschlag (P., R., T.). — $[C_{19}H_{17}O_4]Cl + FeCl_3$ (bei 100° getrocknet). Rote Nadeln (aus Eisessig); schmilzt gegen 220° unter teilweiser Zersetzung (P., R., T.). — $2[C_{19}H_{17}O_4]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag (P., R., T.).

6. ***2.7.5'.6' - oder 4.7.5'.6' - Tetraoxy - [indeno - 2'.1': 3.4 - chromen]*** [1]), ***7.5'.6'-Trioxy-[indeno-2'.1': 3.4-benzopyranol]*** [1]) $C_{16}H_{12}O_5$, Formel I oder II. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Isobrasileinsalze aufzufassen.

7.5'.6'-Trioxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyryliumsalze, 7.5'.6'-Trioxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyroxoniumsalze, Isobrasileinsalze $[C_{16}H_{11}O_4]Ac$. Zur Konstitution vgl. ENGELS, W. H. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1122 sowie die Angaben auf S. 117. Über Färbeeigenschaften der Isobrasileinsalze vgl.: HUMMEL, A. G. PERKIN, *Soc.* **41**, 376, 378; *B.* **15**, 2344, 2346; D'ANDIRAN, *C.* **1906** I, 468. — Chlorid $[C_{16}H_{11}O_4]Cl$. *B.* Durch 8—10-stündiges Erhitzen von Brasilein $C_{16}H_{12}O_5$ (Syst. No. 2557) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 376; *B.* **15**, 2344). Dunkelbraune, violettglänzende mikroskopische Prismen; leicht löslich in Wasser zu einer orangegefärbten Lösung; leicht löslich in Alkalien mit grüner Fluorescenz (H., A. G. P.). Einw. von Silberoxyd: H.,

I. [Strukturformel: HO OH; C=C; CH₂; C; HO·; O; CH·OH]

II. [Strukturformel: HO OH; HO; C; CH₂; C; HO·; O; CH]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V. S. 515.

A. G. P.; vgl. hierzu CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* **113** [1918], 860 Anm.; **121** [1922], 1035. — Bromid $[C_{16}H_{11}O_4]Br$. *B.* Durch 5—6-stündiges Erhitzen von Brasilein mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 377; *B.* **15**, 2345). Prismen von ähnlicher Farbe wie Kaliumdichromat. — Sulfate. $[C_{16}H_{11}O_4]O \cdot SO_3H$. *B.* Man löst Brasilein in kalter konzentrierter Schwefelsäure und fällt die Lösung mit heißem Eisessig (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 374; *B.* **15**, 2344). Orangefarbene Nadeln; sehr wenig löslich in kochendem Eisessig; leicht löslich in Alkalien; die Lösung in Ammoniak ist hochrot, in Natronlauge bläulichrot; die alkal. Lösungen werden an der Luft braun (H., A. G. P.). Gibt beim Behandeln mit Alkohol unter Schwefelsäureabspaltung das Salz $2[C_{16}H_{11}O_4]O \cdot SO_3H + C_{16}H_{12}O_5$ (s. u.) (H., A. G. P.). — $2[C_{16}H_{11}O_4]O \cdot SO_3H + C_{16}H_{12}O_5$. *B.* Beim Behandeln des Sulfats $[C_{16}H_{11}O_4]O \cdot SO_3H$ (s. o.) mit Alkohol (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 375; *B.* **15**, 2344). Scharlachrote Nadeln. Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure.

2.5′.6′- oder 4.5′.6′-Trioxy-7-methoxy-[indeno-2′.1′:3.4-chromen][1]**), 5′.6′-Dioxy-7-methoxy-[indeno-2′.1′:3.4-benzopyranol]**[1]) $C_{17}H_{14}O_5$, Formel I oder II. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

I. (HO OH; CH₂; C; CH₃·O; O; CH·OH) II. (HO OH; HO; C; CH₂; C; CH₃·O; O; CH)

5′.6′-Dioxy-7-methoxy-indeno-2′.1′:3.4-benzopyryliumsalze, 5′.6′-Dioxy-7-methoxy-indeno-2′.1′:3.4-benzopyroxoniumsalze $[C_{17}H_{13}O_4]Ac$. Zur Konstitution vgl. ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1122, 1123 sowie die Angaben auf S. 117. — Sulfat $[C_{17}H_{13}O_4]O \cdot SO_3H + 2H_2O$. *B.* Man erwärmt den bei der Methylierung des Brasileins neben anderen Produkten entstehenden, vielleicht etwas Brasileinmonomethyläther enthaltenden Brasileindimethyläther (Syst. No. 2557) mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade und gießt die Lösung in Wasser (E., P., R., *Soc.* **93**, 1150). Orangefarbene Krystalle (aus Essigsäure). — $2[C_{17}H_{13}O_4]Cl + FeCl_3 + H_2O$. *B.* Durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung des Sulfats in alkoh. Salzsäure (E., P., R.). Dunkelbraungrüne Krystalle (aus Eisessig). Etwas löslich in kochendem Eisessig.

2.5′- oder 4.5′-Dioxy-7.6′-dimethoxy-[indeno-2′.1′:3.4-chromen][1]**), 5′-Oxy-7.6′-dimethoxy-[indeno-2′.1′:3.4-benzopyranol]**[1]) $C_{18}H_{16}O_5$, Formel III oder IV. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

5′-Oxy-7.6′-dimethoxy-indeno-2′.1′:3.4-benzopyryliumsalze, 5′-Oxy-7.6′-dimethoxy-indeno-2′.1′:3.4-benzopyroxoniumsalze $[C_{18}H_{15}O_4]Ac$. Zur Konstitution vgl. ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1122, 1123 sowie die Angaben auf S. 117. — Chlorid $[C_{18}H_{15}O_4]Cl + 2H_2O$. *B.* Durch Lösen des Sulfats (s. u.) in viel heißer verdünnter Salzsäure (E., P., R., *Soc.* **93**, 1148). Ziegelrote Nadeln. — Bromid $[C_{18}H_{15}O_4]Br + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen des Sulfats mit wäßrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure (E., P., R.).

III. (CH₃·O OH; C; CH₂; C; CH₃·O; O; CH·OH) IV. (CH₃·O OH; HO; C; CH₂; C; CH₃·O; O; C)

Grünglänzende Nadeln. — Sulfat $[C_{18}H_{15}O_4]O \cdot SO_3H$. *B.* Man fügt zu einer Lösung des Brasileintrimethyläthers (Syst. No. 2557) in Eisessig konz. Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser, oder man erwärmt eine Lösung von Brasileintrimethyläther in Schwefelsäure auf 50° und verdünnt mit Wasser (E., P., R.). Orangerote Nadeln oder Platten mit grünem Metallschimmer (aus Eisessig). Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Gibt mit Kaliumhydroxyd ein braunes amorphes Produkt, das in überschüssiger Kalilauge löslich ist. — $[C_{18}H_{15}O_4]Br + CdBr_2$. Hellbrauner Niederschlag (E., P., R.). — $[C_{18}H_{15}O_4]Cl + FeCl_3$ (bei 100°). Grünmetallisch glänzende Blättchen (aus Essigsäure). Beginnt bei 225° sich zu zersetzen; schmilzt noch nicht bei 240° (E., P., R.). — $2[C_{18}H_{15}O_4]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Ziegelroter Niederschlag (E., P., R.).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

2 oder 4-Oxy-7.5'.6'-trimethoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen] [1]), **7.5'.6'-Trimethoxy-[indeno-2'.1':3.4-benzopyranol]** [1]) $C_{19}H_{18}O_5$, Formel I oder II. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

7.5'.6'-Trimethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyryliumsalze, 7.5'.6'-Trimethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{17}O_4]$Ac. Zur Konstitution vgl. ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1122, 1123 sowie die Angaben auf S. 117. — Chlorid $[C_{19}H_{17}O_4]Cl + 3H_2O$. *B.* Durch Lösen des Sulfats (s. u.) in heißer verdünnter Salzsäure (E., P., R., *Soc.* **93**, 1150). Orangefarbene Nadeln. Die wäßr. Lösung fluoresciert grün. — Sulfat $[C_{19}H_{17}O_4]O\cdot SO_3H + H_2O$. *B.* Man gießt eine Lösung von Tetramethyldihydrobrasileinol (S. 218) in konz. Schwefelsäure nach 1-stündigem Stehen auf Eis (E., P., R.). Ockergelbe Krystalle (aus Eisessig). Wird durch Erwärmen mit Wasser zersetzt. Die Lösungen fluorescieren. — $[C_{19}H_{17}O_4]Cl + FeCl_3$ (bei 100°). Braune Blättchen (aus Eisessig) (E., P., R.). — $2[C_{19}H_{17}O_4]Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Brauner amorpher Niederschlag (E., P., R.).

7. ***7.8.5'.6'-Tetraoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen]*** [1]), ***Anhydrohämatoxylin*** $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

Anhydrohämatoxylin-tetramethyläther, Desoxytetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_5 = OC_{16}H_8(O\cdot CH_3)_4$ [2]). *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig auf Tetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_7$ (Syst. No. 2569) bei Wasserbadtemperatur (HERZIG, POLLAK, *B.* **38**, 2167). — Weiße Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf bei 170—175°.

5. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_5$.

1. ***3.4'.6'.7'-Tetraoxy-brasan*** [3]) $C_{16}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 386 Anm. — *B.* Durch kurzes Erhitzen von Trimethylbrasilon (Formel V auf S. 199) mit starker Jodwasserstoffsäure (v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **36**, 2197). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr unbeständig (v. K., LL.). — Beim Destillieren über Zinkstaub entsteht Brasan (S. 84) (v. K., LL.). Durch vorsichtiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bildet sich 3.6'.7'-Trioxy-brasan (S. 184) (v. K., LL.; P., R.). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkoholisch-wäßriger Kalilauge wird 3.4'.6'.7'-Tetramethoxy-brasan (S. 204) erhalten (v. K., LL.).

4'-Oxy-3.6'.7'-trimethoxy-brasan [3]), **β-Anhydrotrimethylbrasilon** $C_{19}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 386. — *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf in Alkohol suspendiertes Trimethylbrasilon (Formel V auf S. 199) (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 176; v. K., LL., *B.* **36**, 2198 Anm.). Aus 6-Methoxy-3-[4.5-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-cumaron (Pseudotrimethylbrasilon, Formel VI auf S. 199) durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol (H., POL., *B.* **37**, 632). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215—220° (H., POL., *B.* **37**, 632), 220° (v. K., LL., *B.* **36**, 2198 Anm.). Löslich in kalter Natriumcarbonatlösung (PER., R., *Soc.* **95**, 391). Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entsteht eine orange gefärbte Lösung mit grüner Fluorescenz (v. K., LL., *B.* **36**, 2198 Anm.). — Wird durch Chromsäure in Eisessig zu 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon (Syst. No. 2568) oxydiert (v. K., LL., *B.* **36**, 2200). Beim Erwärmen mit Chloroform in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade entsteht eine grüne

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

[2]) So formuliert auf Grund einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von PFEIFFER, HAACK, WILLEMS, *B.* **61**, 295, 298.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.

Färbung, die in Braun übergeht (PER., R.). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkoholisch-wäßriger Kalilauge bildet sich 3.4'.6'.7'-Tetramethoxy-brasan (s. u.) (v. K., LL., *B.* **36**, 2198 Anm.). Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Farbstoffen, die den entsprechenden des α-Naphthols ähneln (PER., R.).

3.4'.6'.7'-Tetramethoxy-brasan [1]), **β-Anhydrotrimethylbrasilon-methyläther** $C_{20}H_{18}O_5 = OC_{16}H_6(O\cdot CH_3)_4$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 386. — *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 3.4'.6'.7'-Tetraoxy-brasan (S. 203) oder auf 4'-Oxy-3.6'.7'-trimethoxy-brasan (S. 203) in alkoh.-wäßr. Kalilauge (v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **36**, 2198). Aus 3.6'.7'-Trimethoxy-4'-acetoxy-brasan (s. u.) durch Methyljodid und Kali (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 177). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (v. K., LL.), 156—159° (H., POL.). Schwer löslich in Alkohol (H., POL.). Die alkoh. Lösung fluoresciert violett (v. K., LL.).

3.6'.7'-Trimethoxy-4'-acetoxy-brasan [1]), **β-Anhydrotrimethylbrasilon-acetat** $C_{21}H_{18}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Acetylieren von 4'-Oxy-3.6'.7'-trimethoxy-brasan (s. o.) (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 176; *B.* **37**, 632). Durch 4—5-stündiges Kochen von 6-Methoxy-3-[4.5-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-cumaron (Pseudotrimethylbrasilon, Formel VI auf S. 199) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., POL., *B.* **37**, 631; *M.* **25**, 881; vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185°; schwer löslich in Alkohol (H., POL.). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung 1'-Nitro-3.6'.7'-trimethoxy-4'-acetoxy-brasan (s. u.) (PER., R.).

CH₃·O· CH₃·O· ·O·CH₃ O CH₃·CO·O

3.4'.6'.7'-Tetraacetoxy-brasan [1]) $C_{24}H_{18}O_9 = OC_{16}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3.4'.6'.7'-Tetraoxy-brasan mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **36**, 2197). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig-Alkohol). F: 208—209°; gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung mit grüner Fluorescenz (v. K., LL., *B.* **36**, 2197, 2198). — Wird durch Chromsäure in Eisessig zu 3.6'.7'-Triacetoxy-brasanchinon (Syst. No. 2568) oxydiert (v. K., LL., *B.* **36**, 2200).

1'-Nitro-3.6'.7'-trimethoxy-4'-acetoxy-brasan [1]), **Nitro-β-anhydrotrimethylbrasilon-acetat** $C_{21}H_{17}O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 6 ccm Salpetersäure (D: 1,42) auf 5 g 3.6'.7'-Trimethoxy-4'-acetoxy-brasan (s. o.), gelöst in 100 ccm Eisessig, unter Kühlung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 397). — Orangefarbene Fasern (aus Essigsäure), die bei 246—250° zusammenschrumpfen. Löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe. — Läßt sich durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung, Verdünnen mit Wasser und Versetzen der Lösung mit konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung in 3.6'.7'-Trimethoxy-brasanchinon (Syst. No. 2568) überführen.

O₂N CH₃·O· CH₃·O· ·O·CH₃ O CH₃·CO·O

x-Nitro-3.6'.7'-trimethoxy-4'-acetoxy-brasan [1]) $C_{21}H_{17}O_8N = O_2N\cdot C_{16}H_5O(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu die im Anschluß an Nitropseudotrimethylbrasilon (Syst. No. 2616) behandelte Verbindung $C_{21}H_{17}O_8N$.

2. ***7.5'.4''.5''-Tetraoxy-[dibenzo-1'.2':2.3; 1''.2'':4.5-cumaron]*** [2])[3]), ***5'.3''.6''.7''-Tetraoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan]*** [2]) $C_{16}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von α-Anhydrotrimethylbrasilon-acetat (S. 205) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **35**, 1673). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); schwärzt sich oberhalb 250° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 315°; die farblose Lösung in Natronlauge wird unter Sauerstoffabsorption rasch bräunlichrot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange; Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung grün (v. K., LA.). — Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen (v. K., LLOYD, *B.* **36**, 2194).

HO HO· ·OH O HO

3''-Oxy-5'.6''.7''-trimethoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan] [2]), **α-Anhydrotrimethylbrasilon** $C_{19}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 500. — *B.* Aus Trimethylbrasilon (Formel V auf S. 199) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen mit Alkalien (PER., *Soc.* **81**, 1017, 1018; GILBODY, PER., *Soc.* **81**, 1043; v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **35**, 1672; vgl. HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 174, 175). — *Darst.* Man kocht

CH₃·O CH₃·O· ·O·CH₃ O HO

[1]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.
[3]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.

3 g α-Anhydrotrimethylbrasilon-acetat (s. u.) mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade und zerlegt das erhaltene Kaliumsalz mit verd. Salzsäure (G., Per.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (Per.; G., Per.; v. K., La.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol, schwer in heißem Benzol und Petroläther (G., Per.). Löslich in verd. Kalilauge (Per., R., *Soc.* **93**, 500; **95**, 383, 391), unlöslich in Natriumcarbonatlösung und Ammoniak (G., Per.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (Per., R., *Soc.* **93**, 500). — Bei Behandlung von 2 g α-Anhydrotrimethylbrasilon mit Kaliumhypobromit, dargestellt aus 6 g Brom und verd. Kalilauge, entsteht Trimethoxy-α-brasanchinon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2568); bei Einw. von 4 g Chromsäure auf 7 g α-Anhydrotrimethylbrasilon in Eisessiglösung erhält man Trimethoxy-α-brasanchinhydron $C_{38}H_{30}O_{12}$ (s. bei Trimethoxy-α-brasanchinon) (Per., R., *Soc.* **95**, 395, 396). Bei ½-stündigem Erwärmen von α-Anhydrotrimethylbrasilon mit Eisenchlorid in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade entsteht Di-[α-anhydrotrimethylbrasilon] (Formel VIII auf S. 199) (Per., R., *Soc.* **95**, 392). Die Einw. von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur führt zur Bildung von 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure (Bd. X, S. 1038) und 4.5-Dimethoxy-phthalsäure (Bd. X, S. 552) (G., Per.). Beim Nitrieren entsteht 4″-Nitro-3″-oxy-5′.6″.7″-trimethoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] (S. 206) (Per., R., *Soc.* **95**, 393). Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade tritt Blaufärbung ein, die in Hellgrün und dann in Braun übergeht (Per., R., *Soc.* **95**, 391, 392). Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Farbstoffen, die den entsprechenden des β-Naphthols ähneln (Per., R., *Soc.* **95**, 391). — $KC_{19}H_{15}O_5$. Krystalle. Färbt sich an der Luft grünlich; wird durch Wasser langsam, durch Säuren leicht zerlegt (G., Per.).

CH₃·O, CH₃·O, O:, O, O·CH₃ (Strukturformel)

5′.3″.6″.7″-Tetramethoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] [1]), **α-Anhydrotrimethylbrasilon-methyläther** $C_{20}H_{18}O_5 = OC_{16}H_6(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylbrasilon (Formel V auf S. 199) mit Methyljodid und Ätzkali (Herzig, Pollak, *M.* **23**, 178; vgl. Perkin, Robinson, *Soc.* **95**, 390). Aus α-Anhydrotrimethylbrasilon-acetat (s. u.) durch Methyljodid und Kali (H., Pol., *M.* **23**, 177). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—165° (H., Pol.; Per., R.). Sehr schwer löslich in Alkohol (H., Pol.). — Liefert mit Salpetersäure in Eisessig in der Kälte 4″-Nitro-5′.3″.6″.7″-tetramethoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] (S. 206) (Per., R.).

5′.6″.7″-Trimethoxy-3″-acetoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] [1]), **α-Anhydrotrimethylbrasilon-acetat** $C_{21}H_{18}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Anhydrotrimethylbrasilon (S. 204) mit Essigsäureanhydrid (Perkin, *Soc.* **81**, 1017; v. Kostanecki, Lampe, *B.* **35**, 1672; Per., Robinson, *Soc.* **95**, 383; vgl. Herzig, *M.* **16**, 913). Durch Erhitzen von Trimethylbrasilon (Formel V auf S. 199) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., Pollak, *M.* **23**, 175; Per.; Gilbody, Per., *Soc.* **81**, 1045; v. K., La.). — Weiße Plättchen (aus Alkohol oder Eisessig-Alkohol). F: 174—175° (G., Per.), 174—176° (H.; H., Pol.), 176° (v. K., La.). Leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigsäure, schwer in den meisten anderen organischen Solvenzien in der Kälte (G., Per.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange gefärbt (v. K., La.). — Beim Behandeln mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung in der Kälte bildet sich 4″-Nitro-5′.6″.7″-trimethoxy-3″-acetoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] (S. 206) (Per., R., *Soc.* **95**, 393). Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entsteht 5′.3″.6″.7″-Tetraoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] (S. 204) (v. K., La.). Wird durch alkoh. Kalilauge, Natriumäthylat oder starke wäßrige Natronlauge in α-Anhydrotrimethylbrasilon übergeführt (v. K., La.; G., Per.). Durch Methyljodid und Kali wird α-Anhydrotrimethylbrasilon-methyläther (s. o.) erhalten (H., Pol.).

CH₃·O, CH₃·O, O, O·CH₃, CH₃·CO·O (Strukturformel)

5′.3″.6″.7″-Tetraacetoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] [1]) $C_{24}H_{18}O_9 = OC_{16}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch kurzes Kochen von 5′.3″.6″.7″-Tetraoxy-[(benzo-1′.2′:2.3)-(naphtho-1″.2″:4.5)-furan] (S. 204) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. Kostanecki, Lampe, *B.* **35**, 1674). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 239—240°.

Brom-α-anhydrotrimethylbrasilon-acetat $C_{21}H_{17}O_6Br = OC_{16}H_5Br(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Bromtrimethylbrasilon $C_{19}H_{17}O_6Br$ (Syst. No. 2568) (Herzig, Pollak, *B.* **36**, 399). — Nadeln (aus Eisessig). F: 271—274°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

4''-Nitro-3''-oxy-5'.6''.7''-trimethoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan][1], **Nitro-α-anhydrotrimethylbrasilon** $C_{19}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von α-Anhydrotrimethylbrasilon (S. 204) (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 393). Durch $^1/_2$-stündiges Digerieren von 4''-Nitro-5'.6''.7''-trimethoxy-3''-acetoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan] (s. u.) mit sehr verdünnter methylalkoholischer Kalilauge (PER., R.). — Ziegelrote Prismen (aus Eisessig). Schwer löslich selbst in heißem Eisessig. Löslich in Akalien mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

CH3·O / CH3·O· / O2N· / ·O·CH3 / O / HO

4''-Nitro-5'.3''.6''.7''-tetramethoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan][1], **Nitro-α-anhydrotrimethylbrasilon-methyläther** $C_{20}H_{17}O_7N = OC_{16}H_5(NO_2)(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Hinzufügen von Salpetersäure zu einer kalten Lösung von α-Anhydrotrimethylbrasilon-methyläther (S. 205) in Eisessig (PER., R., *Soc.* **95**, 394). Beim Behandeln von 4''-Nitro-3''-oxy-5'.6''.7''-trimethoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan] mit Dimethylsulfat in siedender verdünnter methylalkoholischer Kalilauge (PER., R.). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 226°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichviolett.

4''-Nitro-5'.6''.7''-trimethoxy-3''-acetoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan][1], **Nitro-α-anhydrotrimethylbrasilon-acetat** $C_{21}H_{17}O_8N$ (Formel I). *B.* Bei der Einw. von mit 20 ccm Essigsäure verdünnten 10 ccm Salpetersäure (D: 1,42) auf 10 g α-Anhydrotrimethylbrasilon-acetat, gelöst in 150 ccm Eisessig, in der Kälte (PER., R., *Soc.* **95**, 393). Beim Digerieren von 4''-Nitro-3''-oxy-5'.6''.7''-trimethoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan] mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PER., R.). — Gelbe

I. CH3·O / CH3·O· / O2N· / O / ·O·CH3 / CH3·CO·O

II. CH3·O / CH3·O· / O: / O / ·O·CH3 / O

Nadeln (aus Essigsäure). Wird bei 222° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Braun übergeht. — Läßt sich durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in siedendem Alkohol, Verdünnen mit Wasser und Hinzufügen von Eisenchlorid, Chromsäure oder Natriumnitrit in Trimethoxy-α-brasanchinon (Formel II, Syst. No. 2568) überführen.

6. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_5$.

2.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-[1.2-chromen][2], 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-benzopyranol-(2) $C_{21}H_{16}O_5$, Formel III.

2.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-[1.2-chromen][2], **7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyranol-(2)** $C_{23}H_{20}O_5$, Formel IV, vielleicht auch **γ-Oxo-γ-phenyl-α-[2.4-dioxy-phenyl]-α-[3.5-dimethoxy-phenyl]-α-propylen**

III. HO· ·OH / C=CH / HO· O C(C6H5)·OH

IV. CH3·O· ·O·CH3 / C=CH / HO· O C(C6H5)·OH

V. CH3·O· ·O·CH3 / C:CH·CO·C6H5 / HO· ·OH

(vgl. Bd. I, S. 37, 38), Formel V. Ist als Pseudobase der auf S. 207 aufgeführten 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze anzusehen.

Verbindung $C_{23}H_{20}O_5$, vielleicht $C_{23}H_{18}O_4 + H_2O$. Zur Formulierung vgl. die Angaben bei 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2), S. 162. *B.* Durch Zufügen von Natriumacetatlösung zu einer schwach salzsauren wäßrig-alkoholischen Lösung des 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

[2]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

phenyl]-benzo-pyryliumchlorids (s. u.) (BÜLOW, RIESS, *B.* **36**, 2297). — Rote Nädelchen. Sintert bei 75° und schmilzt bei 110°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich löslich in Äther, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nicht. Ist nach dem Trocknen in kalter verdünnter Natronlauge unlöslich.

Oxim $C_{23}H_{19}O_4N = OC_{21}H_{12}(O\cdot CH_3)_2:N\cdot OH$. *B.* Man kocht eine alkoh. Lösung von 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) mit Natriumdicarbonat auf, versetzt mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und kocht kurze Zeit (B., R., *B.* **36**, 2300). — Weiß, amorph. Beginnt bei 50° zu erweichen und schmilzt etwa zwischen 60 und 65°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther mit gelblicher Farbe, unlöslich in Ligroin; sehr leicht löslich in verd. Alkalien unter Gelbfärbung.

7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{23}H_{19}O_4]Ac$. — Chlorid. $[C_{23}H_{19}O_4]Cl + 1^1/_2 H_2O$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3,9 g Resorcin und 10 g 3.5-Dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 435) in 35,0 g Eisessig unter Kühlung (B., R., *B.* **36**, 2296). Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol oder Eisessig). Spaltet in feuchtem Zustand ziemlich leicht Wasser und Salzsäure ab. Wird von Wasser zerlegt. Leicht löslich in salzsäurehaltigem, siedendem Alkohol und heißem Eisessig. Liefert beim Kochen mit überschüssigem Zinkstaub und Eisessig am Rückflußkühler 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyrandihydrid (S. 186). Beim Kochen mit 15%iger Kalilauge entstehen Acetophenon, 3.5-Dimethoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 274), Resorcin und 3.5-Dimethoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 405). — Sulfat $[C_{23}H_{19}O_4]O\cdot SO_3H + 1^1/_2 H_2O$. Orangerote Nadeln (aus mit verd. Schwefelsäure versetzem Alkohol); verliert das Krystallwasser beim Erwärmen auf 95°, schmilzt wasserfrei bei 220° bis 230°; ist an der Luft beständig; wird durch Wasser zersetzt (B., R.). — Pikrat $[C_{23}H_{19}O_4]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangefarbene Nadeln oder Blättchen; zersetzt sich von 220° an und schmilzt bei 240—245°; sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B., R.). — $2[C_{23}H_{19}O_4]Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (B., R.).

7. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_5$.

Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylenoxyd $C_{26}H_{20}O_5 = (HO\cdot C_6H_4)_2C\overset{}{\underset{O}{<\!\!>}}C(C_6H_4\cdot OH)_2$.

Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd $C_{30}H_{28}O_5 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C\underset{O}{<\!\!>}C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Bleidioxyd auf 2 Mol.-Gew. Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 1184) in der Kälte (GATTERMANN, *B.* **28**, 2874). — Farblose Säulen (aus Eisessig). F: 188—189°.

8. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_5$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{28}H_{20}O_5$.

1. ***Tetrakis-[2-oxy-phenyl]-furan*** $C_{28}H_{20}O_5 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot C - C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des Tetrakis-[2-methoxy-phenyl]-thiophens).

Tetrakis-[2-methoxy-phenyl]-thiophen, o.o′.o″.o‴-Tetramethoxy-thionessal $C_{32}H_{28}O_4S = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C - C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Erhitzen des polymeren Thiosalicylaldehydmethyläthers (Bd. VIII, S. 57) auf 250—260° (KOPP, *B.* **25**, 602). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Äther.

2. ***Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-furan*** $C_{28}H_{20}O_5 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot C - C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$ systematische Stammverbindung des Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-thiophens).

Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-thiophen, p.p′.p″.p‴-Tetramethoxy-thionessal $C_{32}H_{28}O_4S = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C - C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch 10-stündiges Erhitzen von 12 g 4.4′-Dimethoxy-stilben (Bd. VI, S. 1023) mit 2 g Schwefel auf 230° (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 890). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther.

E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$.

1. Cyclo-Form der Hexosen $C_6H_{12}O_6$. Die Hexosen $C_6H_{12}O_6$ sind nach der Systematik dieses Handbuches (vgl. Bd. I, S. 37—38) gemäß ihren acyclischen Formeln $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CHO$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$, Bd. I, S. 878—932 eingeordnet.

Alkylderivate s. bei den einzelnen Hexosen, z. B. Methyl-d-glykoside Bd. I, S. 898; Tetramethyl-d-mannose Bd. I, S. 907.

Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-Derivate $C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot R$, $C_6H_{10}O_4(O\cdot R)_2$ usw. sind unter den funktionellen Derivaten der entsprechenden Oxy-Verbindungen R·OH abgehandelt (soweit es sich nicht um Abkömmlinge natürlicher Glykoside, s. u., handelt); z. B. [l-Menthol]-d-glykosid Bd. VI, S. 32; Phenolglykosid Bd. VI, S. 152; [α-Naphthol]-galaktosid Bd. VI, S. 608; Guajacolglykosid Bd. VI, S. 774; Eugenolglykosid Bd. VI, S. 965.

Acylderivate aus organischen Säuren s. bei den entsprechenden Carbonsäuren; z. B. Pentaacetylfructose s. Bd. II, S. 165; d-Glykosido-d-glykonsäure s. Bd. III, S. 544; Pentabenzoylgalaktose s. Bd. IX, S. 162; Pentacarbanilsäureester der Galaktose s. Bd. XII, S. 339.

Acylderivate aus anorganischen Säuren s. bei den entsprechenden Hexosen; z. B. d-glykoseschweflige Säure Bd. I, S. 901; d-Mannosepentanitrat Bd. I, S. 907.

Natürliche Polysaccharide wie Stärke, Cellulose s. Syst. No. 4748—4774.

Natürliche Glykoside s. Syst. No. 4775—4777; dort sind auch die künstlich aus diesen gewonnenen Glykoside eingeordnet, z. B. Helicin im Anschluß an Salicin.

2. 4.3¹.3¹'.5¹.5¹'-Pentaoxy-3.3.5.5-tetramethyl-pyrantetrahydrid, 4-Oxy-3.3.5.5-tetrakis-oxymethyl-tetrahydropyran, Anhydroenneaheptit $C_9H_{18}O_6 = \frac{(HO\cdot CH_2)_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_2\cdot OH)_2}{H_2C—O—CH_2}$ (?)[1]. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in wäßr. Lösung bestimmt (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 48). — *B.* Bei 4-wöchigem Stehen von 60 g Aceton mit 600 g einer 40%igen Formaldehydlösung, 6000 g Wasser und 65 g vorher mit Wasser gelöschtem Kalk; man erhitzt einige Zeit auf 100°, entfernt den Kalk aus der filtrierten Lösung durch Ausfällen mit ca. 115 g Oxalsäure in der Siedehitze und dampft ein (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 47; vgl. A., T., *B.* **27**, 1089). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 156° (A., T., *B.* **27**, 1089). — Erwärmt man Anhydroenneaheptit mit Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbade, so entsteht Dimethylen-anhydroenneaheptit $C_{11}H_{18}O_6$ (Syst. No. 3030) in zwei Formen (F: 206° und 165°), die jedoch dasselbe Acetylderivat (F: 107°) ergeben (APEL, WITT, *A.* **290**, 153).

Anhydroenneaheptit-pentaacetat $C_{19}H_{28}O_{11} = OC_9H_{13}(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Erhitzen von Anhydroenneaheptit mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (APEL, TOLLENS, *A.* **289**, 49). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°.

Anhydroenneaheptit-tetrabenzoat $C_{37}H_{34}O_{10} = OC_9H_{13}(OH)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung des Anhydroenneaheptits mit Benzoylchlorid und Natronlauge (A., T., *B.* **27**, 1089; *A.* **289**, 50). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154°.

2. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. 2.3.6.7.9-Pentaoxy-9-methyl-xanthen, 2.3.6.7-Tetraoxy-9-methyl-xanthydrol $C_{14}H_{12}O_6$, Formel I.

I. (HO)₂-Benzolring—C(CH₃)(OH)—Benzolring-(OH)₂, verbrückt durch O (Xanthengerüst)

II. (HO)₂-Benzolring—C(CH₃)=Ring(OH)(:O), verbrückt durch O (Fluorongerüst)

Anhydroverbindung, 2.6.7-Trioxy-9-methyl-fluoron $C_{14}H_{10}O_5$, Formel II s. Syst. No. 2556.

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von MANNICH, BROSE, *B.* **55**, 3155.

2. 3.5.7-Trioxy-2-[3.4-dioxy-phenyl]-chroman[1]**), 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavan**[2]**), Catechin und Epicatechin** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel.

Unter der Bezeichnung Catechu findet als Baumwollfarbstoff und Gerbstoff sowie als Arzneimittel der eingedampfte Extrakt gewisser tropischer Pflanzen Verwendung; Acaciacatechu oder Pegucatechu, auch Catechu schlechthin genannt, wird durch Extraktion des Holzes von Acacia Catechu und Acacia Suma mit Wasser und Eindampfen des Extraktes gewonnen; Gambircatechu, Würfel- oder Blockcatechu, auch kurz Gambir genannt, wird durch Auskochen der Blätter und jungen Triebe von Ourouparia Gambir und anderen Ouroupariaarten mit Wasser gewonnen. In den genannten Drogen findet sich neben Catechugerbsäuren und anderen Produkten Catechin. Es wurde im Jahre 1821 von RUNGE, Neueste phytochemische Entdeckungen zur Begründung einer wissenschaftlichen Phytochemie, 2. Lief. [Berlin 1821], S. 245 in einem Acaciacatechu aufgefunden und unter der Bezeichnung „Katechusalz" als eine in Wasser schwer lösliche, mit Eisensalzen Grünfärbung gebende (eisengrünende), krystallinische Verbindung beschrieben. NEES v. ESENBECK, *Buchners Repertorium für die Pharmacie* **33** [1830], 169; **43** [1832], 337; *A.* **1**, 244 isolierte aus Gambircatechu und Acaciacatechu eine in kaltem Wasser unlösliche, eisengrünende, krystallisierende Verbindung, für die er den Namen Katechin oder Nauclein (vgl. DECKER, Die Gerbstoffe [Berlin 1913], S. 368) vorschlug. BÜCHNER, *Pharmaceutisches Centralblatt* **1833**, 629 nannte die aus Catechu isolierbare, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Verbindung Tanningensäure, und SVANBERG, *A.* **24**, 218 nannte sie Catechusäure. ZWENGER, *A.* **37**, 320 und HAGEN, *A.* **37**, 336 führten dann den von NEES v. ESENBECK vorgeschlagenen Namen Catechin wieder ein, der in der Folge fast ausschließlich benutzt wurde.

Trotz zahlreicher Untersuchungen blieb die Chemie des Catechins lange Zeit unübersichtlich. Zwar haben v. KOSTANECKI und seine Mitarbeiter, *B.* **35**, 1867, 2408, 2410; **39**, 4008; **40**, 720 für das Catechin die heute gültige empirische Formel $C_{15}H_{14}O_6$ festgestellt, und A. G. PERKIN in Gemeinschaft mit YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1160; **87**, 398 hat das Vorkommen verschiedener, sehr ähnlicher catechinartiger Verbindungen $C_{15}H_{14}O_6$ im Catechu nachgewiesen. Eine vollständige Klärung der Chemie der Catechine brachten aber erst die im Jahre 1920 begonnenen Veröffentlichungen FREUDENBERGS und seiner Mitarbeiter, *B.* **53** [1920], 1416; **54** [1921], 1204; **55** [1922], 1734, 1938; **56** [1923], 1185, 2127; *A.* **436** [1924], 286; **437** [1924], 274; **440** [1924], 36; **441** [1925], 157; **442** [1925], 309; **444** [1925], 135; **446** [1926], 87; **451** [1927], 209, 213; **483** [1930], 140; *Am. Soc.* **54** [1932], 1913. In dem Folgenden werden die grundlegenden Ergebnisse der FREUDENBERGschen Untersuchungen, soweit sie für die Formulierung der Catechine und die Richtigstellung von Angaben früherer Autoren maßgebend sind, berücksichtigt. Die Catechine besitzen danach die Struktur des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavans $(HO)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot OH}_{O\text{———}CH\cdot C_6H_3(OH)_2}$. Diese Formel enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und läßt die Existenz von 2 diastereoisomeren Reihen, jede eine d-Form, eine l-Form und eine dl-Form umfassend, als möglich erscheinen. Diese sechs Formen sind von FREUDENBERG und seinen Mitarbeitern tatsächlich dargestellt, analysiert und charakterisiert worden. Die beiden Reihen werden als Catechine und Epicatechine unterschieden. Die konfigurative Formulierung der beiden Reihen ist noch unsicher (vgl. FREUDENBERG, HARDER, *A.* **451** [1927], 214 Anm. 3; FR., OEHLER, *A.* **483** [1930], 141 Anm. 3, sowie HÜCKEL, NEUNHÖFFER, GERCKE, FRANK, *A.* **477** [1930], 159).

Auf Grund der Kenntnis der einzelnen Stereoisomeren konnten die in der früheren Literatur beschriebenen Catechine bezüglich ihrer Zusammensetzung aufgeklärt werden.

Rhabarbercatechin. Das von GILSON, *C.* **1903** I, 883 im chinesischen Rhabarber (Rheum officinale) entdeckte Catechin war d-Catechin (FREUDENBERG, BÖHME, PURRMANN, *B.* **55**, 1738, 1743).

Acaciacatechin, Acacatechin. Das von PERKIN in Gemeinschaft mit YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1169; **87**, 399 aus Acaciacatechu gewonnene „Acacatechin" („Catechin a") bestand nach FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437**, 277 zum großen Teil aus dl-Catechin, dem etwas l-Epicatechin beigemengt war. Die Zusammensetzung des aus Acaciacatechu erhältlichen Catechingemisches ist sehr verschieden; so fanden FREUDENBERG, PURRMANN, *B.* **56**, 1189 in einem Falle l-Catechin, dl-Catechin, l-Epicatechin und dl-Epicatechin, in einem anderen Falle fast reines dl-Catechin und in einem weiteren gleiche Teile l-Catechin und dl-Catechin, dem noch etwas dl-Epicatechin beigemengt war. FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437**, 274, 281 extrahierten eine authentische Probe des Kernholzes von Acacia Catechu und erhielten

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chroman" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 52.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Flavan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 76.

bei der Aufarbeitung des Extraktes neben geringen Mengen dl-Catechin fast reines l-Epicatechin, das demnach als primär in dem Holze vorhanden anzusehen ist. Aus dem l-Epicatechin entsteht durch Umlagerung das mit „Acacatechin" bezeichnete Catechingemisch entweder bei der Eindickung des Extraktes am Gewinnungsort (FR., PURRMANN, *A.* **437**, 275) oder bei postmortalen Vorgängen in der Pflanze (FR., OEHLER, *A.* **483**, 142).

Mahagonicatechin (vgl. LATOUR, CAZENEUVE, *Bl.* [2] **24**, 118; *Ar.* **208**, 558). FREUDENBERG, BÖHME, PURRMANN, *B.* **55**, 1738, 1743, erhielten bei der Extraktion des gedämpften Holzes von Swietenia Mahagoni d-Catechin und dl-Catechin; wahrscheinlich war auch d-Epicatechin vorhanden.

Paulliniacatechin. FREUDENBERG, BÖHME, PURRMANN, *B.* **55**, 1738, 1744 wiesen in der aus dem Samen von Paullinia Cupana bereiteten Guaranapaste das Vorkommen von d-Catechin und dl-Catechin nach (vgl. KIRMSSE, *Ar.* **236**, 129).

Catechine aus dem Samen von Cola acuminata. FREUDENBERG, OEHLER, *A.* **483**, 140, 142 isolierten aus frischen ungetrockneten Colanüssen reichlich d-Catechin und etwas l-Epicatechin. Das von GORIS, *C. r.* **144**, 1163; *C.* **1908** II, 1109; vgl. CHEVALIER, GORIS, *C. r.* **145**, 354; VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, *C.* **1909** I, 1585; GORIS, FLUTEAUX, *C.* **1910** II, 1933 aus Colanüssen gewonnene Colatin war im wesentlichen d-Catechin und das neben diesem von GORIS, *C.* **1912** I, 266 aufgefundene Colatein nicht ganz reines Epicatechin (FR., OEHLER, *A.* **483**, 140).

Catechin aus Kakaobohnen. Das von ULTÉE, VAN DORSSEN, Cultuurgids **1909**, 2. Teil, No. 12; *Mededeel. van het Algemeen Proefstation op Java, 2. Serie,* No. 33, zitiert nach K. FREUDENBERG, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe [Berlin 1920], S. 127 aus Kakaobohnen (Samen von Theobroma Cacao) isolierte Kakaol (Cacaol) ist l-Epicatechin gewesen (FREUDENBERG, COX, BRAUN, *Am. Soc.* **54**, 1913).

Gambircatechin. FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437**, 281 erhielten bei der Verarbeitung eines Gambircatechus (Blockgambir aus Indragiri [Sumatra]) ein Catechingemisch, das vorwiegend aus d-Catechin bestand und neben diesem noch geringe Mengen von dl-Catechin und von d-Epicatechin enthielt. PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1162 isolierten aus einem Gambircatechu (Würfelgambir) zwei Catechine, die sie als „Catechin b" und „Catechin c" bezeichneten. Das niedriger schmelzende und als Hauptprodukt erhaltene „Catechin b" ist mit dem d-Catechin identisch (FR., *B.* **53**, 1417 Anm. 3; vgl. FR., BÖHME, BECKENDORF, *B.* **54**, 1211), das höher schmelzende, nur in untergeordneter Menge gewonnene „Catechin c" ist im wesentlichen d-Epicatechin gewesen (FR., PURRMANN, *A.* **437**, 280). Das Gambircatechin, welches v. KOSTANECKI (s. S. 209) für seine Untersuchungen benutzte, war reines d-Catechin (FR., PURRMANN, *B.* **56**, 1185). Das d-Epicatechin des Gambirs entsteht aus dem in diesem vorherrschenden d-Catechin durch Umlagerung bei der Aufarbeitung oder auch durch postmortale Vorgänge in der Pflanze (FR., OEHLER, *A.* **483**, 142).

In lebenden Pflanzenteilen sind bisher nur d-Catechin und l-Epicatechin mit Sicherheit nachgewiesen (FREUDENBERG, OEHLER, *A.* **483**, 142).

Ältere Literatur über Catechin. NEES V. ESENBECK, *Buchners Archiv für die Pharmacie* **33** [1830], 169; **43** [1832], 337; *A.* **1**, 243; SVANBERG, *A.* **24**, 218; WACKENRODER, *A.* **31**, 72; **37**, 307; ZWENGER, *A.* **37**, 320; HAGEN, *A.* **37**, 336; NEUBAUER, *A.* **96**, 343, 352; LÖWE, *Fr.* **12**, 285; **13**, 113; SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* [2] **4**, 5; KRAUT, VAN DELDEN, *A.* **128**, 285; HLASIWETZ, *A.* **134**, 118; LATOUR, CAZENEUVE, *Bl.* [2] **24**, 118; *Ar.* **208**, 558; LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* **13**, 694; ETTI, *A.* **186**, 327; *M.* **2**, 547; GAUTIER, *Bl.* [2] **30**, 567; CROSS, BEVAN, *Soc.* **41**, 92; MILLER, *A.* **220**, 115; LEPETIT, *Bl.* [3] **23**, 627; v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1867; KARNOWSKI, TAMBOR, *B.* **35**, 2408; v. KOSTANECKI, KREMBS, *B.* **35**, 2410; v. K., LAMPE, *B.* **39**, 4007; **40**, 720; **41**, 2800; PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1160; PER., *Soc.* **87**, 398; CLAUSER, *B.* **36**, 101.

Zusammenfassende Abhandlungen über Catechin. RUPE, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, I. Tl. [Braunschweig 1900], S. 299; II. Tl. [Braunschweig 1909], S. 81; DECKER, Die Gerbstoffe [Berlin 1913], S. 368; FREUDENBERG, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe [Berlin 1920]; GNAMM, Die Gerbstoffe und Gerbmittel [Stuttgart 1925], S. 149; FREUDENBERG in ABDERHALDEN, Biologische Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 10, 1. Hälfte [1923], S. 519; LANGENBECK in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. XI, S. 482 [1924]; MASON, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **47** [1928], 269 T.

a) ***In wäßr. Aceton rechtsdrehendes 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavan, d-Catechin*** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *Vorkommen* s. S. 209 und o. — *Darst.* Zur Darstellung des Gambircatechins (s. o.) vermischt man gepulverten Würfelcatechu (s. S. 209 und o.) mit der gleichen Menge Sand und extrahiert im Soxhletapparat 15—18 Stunden mit Äther; der nach dem Eindampfen der äther. Lösung hinterbleibende sirupöse Rückstand erstarrt nach dem Verreiben mit wenig Wasser krystallinisch; man behandelt mit siedendem Wasser, filtriert das hierbei ungelöst bleibende Quercetin

HO, CH₂, CH·OH, OH, HO·, O, CH, ·OH

ab und krystallisiert das nach Erkalten der wäßr. Lösung sich abscheidende Gambircatechin mehrfach aus Wasser um (CLAUSER, *B.* **36**, 102; vgl. auch NEUBAUER, *A.* **96**, 353). Man extrahiert den feingepulverten Gambircatechu (S. 209) mit der 10-fachen Menge Essigester, löst das nach Eindampfen der braunen Lösung hinterbleibende Rohprodukt in der 10-fachen Menge siedenden Wassers und versetzt die heiße Lösung solange mit Bleiacetatlösung, wie noch ein gefärbter Niederschlag entsteht; aus der jetzt farblosen Lösung fällt nach Entfernung von überschüssigem Blei durch Schwefelwasserstoff in der Siedehitze das Gambircatechin aus; zur Reinigung löst man das Produkt nach dem Umkrystallisieren aus 25%igem Alkohol in 10 Tln. siedendem Essigester, versetzt mit 6 Tln. Benzol, kocht mit Tierkohle und filtriert rasch (PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1162; vgl. auch ZWENGER, *A.* **37**, 320; LÖWE, *Fr.* **13**, 113; LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* **13**, 694). Zur Darstellung aus der Colanuß kocht man frische, ungetrocknete Colanüsse zur Zerstörung der Enzyme 1 Stunde mit Alkohol, perkoliert das getrocknete und gemahlene Material erst mit demselben, dann mit frischem Alkohol und dampft den Extrakt im Vakuum ein; der mit wenig heißem Wasser aufgenommene Rückstand wird zur Entfernung von Kaffein mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt; der wäßr. Lösung wird durch Essigester das Catechin entzogen, das nach Eindampfen der Lösung im Vakuum aus heißem Wasser umkrystallisiert wird; es besteht aus fast reinem d-Catechin (FREUDENBERG, OEHLER, *A.* **483** [1930], 142; vgl. GORIS, *C. r.* **144**, 1163; *C.* **1908** II, 1109).

Krystallisiert aus Wasser gewöhnlich in farblosen Nadeln mit 4 H_2O (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1867; PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1163; CLAUSER, *B.* **36**, 103; PER., *Soc.* **87**, 399). Verliert beim Stehen über Schwefelsäure 3 H_2O (CL.; PER., *Soc.* **87**, 399) und wird bei 100° wasserfrei (PER., YOSH.; PER.). Krystallisiert wasserfrei in Nadeln, wenn man eine nicht zu verdünnte wäßrige Lösung von d-Catechin bei 38—40° krystallisieren läßt (FREUDENBERG, BÖHME, PURRMANN, *B.* **55** [1922], 1747). Die 4 H_2O enthaltenden Krystalle schmelzen bei 96° (CL.; PER.), 93—95° (FR., PURRMANN, *A.* **437** [1924], 276). Wasserfreies d-Catechin schmilzt bei 175—177° (PER., YOSH.; PER.), 174—175° (FR., PURR., *A.* **437** [1924], 276). Zersetzt sich oberhalb 205° (PER.). Fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig (PER., YOSH.) und Aceton (GILSON, *C.* **1903** I, 882). $[\alpha]_{578\mu\mu}$: +17,1° (in 50%igem Aceton; p = 9); ist in 96%igem Alkohol optisch inaktiv (FR., PURR., *A.* **437** [1924], 276. — Gibt bei der trocknen Destillation Brenzcatechin (ZWENGER, *A.* **37**, 327; EISSFELDT, *A.* **92**, 108; ETTI, *M.* **2**, 555; LATOUR, CAZENEUVE, *Ar.* **208**, 558; GILSON, *C.* **1903** I, 882). Beim Erhitzen mit Wasser auf 110° entsteht ein leicht löslicher amorpher Gerbstoff (LÖWE, *Fr.* **12**, 285; **13**, 122); beim Kochen mit verd. Mineralsäuren setzt sich ein in heißem Wasser, wäßr. Alkohol und in Alkalien unlöslicher, weißlichrot bis rot gefärbter Niederschlag (Gerbstoffrot, Catechinrot) ab (ETTI, *A.* **186**, 337; FREUDENBERG, in ABDERHALDEN, Biologische Arbeitsmethoden, Abt. 1, Tl. 10, 1. Hälfte [1923], S. 526). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1:8) im geschlossenen Rohr auf 140° werden Brenzcatechin und Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) gebildet (ETTI, *M.* **2**, 555). Färbt sich mit roher, salpetrige Säure enthaltender, konzentrierter Schwefelsäure rot (v. K., T., *B.* **35**, 1868 Anm.). Gibt bei der Kalischmelze Protocatechusäure (Bd. X, S. 389), Phloroglucin und Essigsäure (?) (PER., YOSH., *Soc.* **81**, 1167; vgl. HLASIWETZ, *A.* **134**, 118; ETTI, *A.* **186**, 331, 340). Liefert bei längerem Kochen mit 10%iger Kalilauge in einer Wasserstoffatmosphäre glatt Phlorogluein (CL., *B.* **36**, 105). Einw. von Ammoniak: CL., *B.* **36**, 106. Durch wäßr. Bleiacetat wird ein farbloses Bleisalz (s. u.) gefällt (PER., YOSH.). Gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Lösung, bei Gegenwart von Natriumacetat eine tiefviolette Fällung (PER., YOSH., *Soc.* **81**, 1164). Gibt in alkoh. Lösung mit Dimethylsulfat und Kalilauge [d-Catechin]-tetramethyläther (s. u.) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1868) neben geringen Mengen [d-Catechin]-pentamethyläther (S. 212) (v. K., LAMPE, *B.* **39**, 4011). Einw. von Formaldehyd: CL., *B.* **36**, 106. Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat [d-Catechin]-pentaacetat (S. 212) (v. K., T., *B.* **35**, 1868). Liefert in Pyridin mit Benzoylchlorid [d-Catechin]-pentabenzoat (S. 212) (PER., YOSH.). Beim Behandeln von d-Catechin in verd. Natriumacetatlösung mit Benzoldiazoniumsulfat unter Eiskühlung entsteht Bis-benzolazo-d-catechin (Syst. No. 2656) (PER., YOSH.). Bildet mit Kaffein und Brucin krystalline Additionsverbindungen (GORIS, *C. r.* **144**, 1163; vgl. auch FR., BÖHME, PURRMANN, *B.* **55** [1922], 1747).

Verbindung von d-Catechin mit Bleiacetat $C_{15}H_{14}O_6 + Pb(C_2H_3O_2)_2$. Farblose prismatische Nadeln (PER., YOSH., *Soc.* **81**, 1167).

[d-Catechin]-tetramethyläther $C_{19}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot OH}_{O\text{——}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2}$. Das Molekulargewicht ist sowohl ebullioskopisch als auch kryoskopisch in Benzol bestimmt (v. KOSTANECKI, KREMBS, *B.* **35**, 2410). — *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge auf in Alkohol gelöstes Gambircatechin (S. 210) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1868), neben geringen Mengen [d-Catechin]-pentamethyläther (S. 212) (v. K., LAMPE, *B.* **39**,

4011). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (v. K., T.), 143—144° (FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 276), 144—146° (PERKIN, *Soc.* **87**, 400). Die gelbliche, später grüne Lösung in reiner konz. Schwefelsäure fluoresciert grünlich; mit roher, salpetrige Säure enthaltender, konz. Schwefelsäure entsteht eine intensiv rotviolette Färbung (v. K., T.). Gibt in Eisessiglösung mit einigen Tropfen Salpetersäure eine tief indigoblaue Färbung (PE.). — Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Catechontrimethyläther (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2569) (v. K., T., *B.* **35**, 1869) neben geringen Mengen Veratrumaldehyd und Veratrumsäure (v. K., LAMPE, *B.* **39**, 4017). Gibt beim Behandeln in warmer wäßriger Suspension mit Kaliumpermanganat Veratrumsäure (PE.; v. K., L., *B.* **39**, 4011). Läßt sich durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol und darauffolgende Methylierung des entstandenen Produkts mit Dimethylsulfat und Alkali in α-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan (in Bd. VI, S. 1190 gemäß der früheren Auffassung als Pentamethyläther des 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-3-äthyl-diphenylmethans bezeichnet) überführen (v. K., T., *B.* **40**, 722; FR., *B.* **53** [1920], 1427; **55** [1922], 1941). Liefert mit Brom in Eisessig (v. K., KREMBS; vgl. auch FR., PURRMANN, *A.* **437** [1924], 283) im direkten Sonnenlicht (v. K., L., *B.* **39**, 4011) Brom-[d-catechin]-tetramethyläther (s. u.). Gibt beim Stehen in alkoh. Lösung mit Jod und etwas Jodsäure Jod-[d-catechin]-tetramethyläther (S. 213) (v. K., L., *B.* **40**, 4910). Bei Einw. von viel Dimethylsulfat in Gegenwart von Kalilauge entsteht [d-Catechin]-pentamethyläther (v. K., L., *B.* **39**, 4011).

$$CH_3\cdot O\text{-}C_6H_2(=O)_2\text{-}CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\text{-})\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$$

[d-Catechin]-pentamethyläther $C_{20}H_{24}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CH_3 \\ \diagdown O\text{——}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat in großem Überschuß auf [d-Catechin]-tetramethyläther (S. 211) in Gegenwart von Kalilauge (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4011). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (v. K., L.), 93—95° (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, SCHMIDT, *A.* **444** [1925], 141 Anm.). — Liefert beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig Catechontetramethyläther (Syst. No. 2569) (v. K., L.).

[d-Catechin]-tetramethyläther-acetat $C_{21}H_{24}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ \diagdown O\text{——}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2\end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Äthylenbromid bestimmt (KARNOWSKI, TAMBOR, *B.* **35**, 2409). — *B.* Durch kurzes Kochen von [d-Catechin]-tetramethyläther mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. KOSTANECKI, T., *B.* **35**, 1869). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—93° (v. K., T.), 95—96° (korr.) (FR., BÖHME, PURRMANN, *B.* **55** [1922], 1746; FR., PURR., *A.* **437** [1924], 276).

[d-Catechin]-pentaacetat $C_{25}H_{24}O_{11} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ \diagdown O\text{——}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (KARNOWSKI, TAMBOR, *B.* **35**, 2408). — *B.* Durch Kochen von d-Catechin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1868; vgl. LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* **13**, 695). — Säulen (aus Alkohol). F: 129—130° (L., TAU.; v. K., TAM.), 131—132° (FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 276). Leicht löslich in den meisten nicht wäßr. Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin und kalten Alkalien; löslich in kalter abgerauchter Salpetersäure (L., TAU.). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (L., TAU.). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von [d-Catechin]-pentaacetat entsteht Dichlor-[d-catechin]-pentaacetat (L., TAU.; FR., ORTHNER, FIKENTSCHER, *A.* **436** [1924], 297). Bei der Einw. von Brom auf [d-Catechin]-pentaacetat in Eisessig entsteht Brom-[d-catechin]-pentaacetat (L., TAU.).

[d-Catechin]-pentabenzoat $C_{50}H_{34}O_{11} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \diagdown O\text{——}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2\end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1166). — *B.* Durch vorsichtiges Versetzen von d-Catechin, gelöst in Pyridin, mit Benzoylchlorid (P., Y.; FREUDENBERG, BÖHME, BECKENDORF, *B.* **54** [1921], 1211). — Farblose Nadeln. F: 170—172° (FR., BÖ., BE.), 167° bis 169° (FR., PURRMANN, *A.* **437** [1924], 276).

Dichlor-[d-catechin]-pentaacetat $C_{25}H_{22}O_{11}Cl_2 = OC_{15}H_7Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von [d-Catechin]-pentaacetat in Eisessig (LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* **13**, 695; FREUDENBERG, ORTHNER, FIKENTSCHER, *A.* **436** [1924], 297). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 169° (L., T.; FR., O., FI.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther (L., T.).

Brom-[d-catechin]-tetramethyläther $C_{19}H_{21}O_6Br = OC_{15}H_8Br(OH)(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Einw. von Brom auf [d-Catechin]-tetramethyläther in Eisessig (v. KOSTANECKI,

KREMBS, *B.* **35**, 2410) in direktem Sonnenlicht (v. K., LAMPE, *B.* **39**, 4011). — Nadeln. F: 173—174° (v. K., L.), 172—173° (FR., PURR., *A.* **437** [1924], 276, 283). Zersetzt sich oberhalb 200° (v. K., L.). Lösung in reiner konz. Schwefelsäure gelb, nach einigem Stehen schwach rot, in roher Schwefelsäure grün, beim Stehen schmutzig violett (v. K., KR.). — Gibt bei der Oxydation mit warmer Kaliumpermanganatlösung Veratrumsäure (v. K., L.). Liefert beim Kochen in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Alkali [d-Catechin]-tetramethyläther (v. K., L., *B.* **40**, 4910).

Brom-[d-catechin]-pentamethyläther $C_{20}H_{23}O_6Br = OC_{15}H_8Br(O\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Bromierung des [d-Catechin]-pentamethyläthers (S. 212), gelöst in Eisessig, im direkten Sonnenlicht (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4012). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 142° bis 144°. Zersetzt sich oberhalb 180°.

Brom-[d-catechin]-tetramethyläther-acetat $C_{21}H_{23}O_7Br = OC_{15}H_8Br(O\cdot CH_3)_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Brom-[d-catechin]-tetramethyläther (S. 212) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. KOSTANECKI, KREMBS, *B.* **35**, 2411). — Weiße Nadeln (aus ziemlich viel Alkohol). F: 172° (v. K., KR.), 174—175° (FR., PURR., *A.* **437** [1924], 276, 283).

Brom-[d-catechin]-pentaacetat $C_{25}H_{23}O_{11}Br = OC_{15}H_8Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Aus 3 Tln. [d-Catechin]-pentaacetat in Eisessig durch 1 Tl. Brom (LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* **13**, 696). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen 120°.

Jod-[d-catechin]-tetramethyläther $C_{19}H_{21}O_6I = OC_{15}H_8I(OH)(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Einw. von Jod und etwas Jodsäure auf [d-Catechin]-tetramethyläther in Alkohol (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **40**, 4910). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Zersetzt sich oberhalb 205°. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird nach einiger Zeit violett. Durch Kochen in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Alkali wird [d-Catechin]-tetramethyläther gebildet.

Acetat $C_{21}H_{23}O_7I = OC_{15}H_8I(O\cdot CH_3)_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (v. K., L., *B.* **40**, 4911).

b) ***In wäßr. Aceton linksdrehendes 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavan, l-Catechin*** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *Vork.* s. S. 209. $[\alpha]_{578\mu\mu}$: —16,8° (in 50%igem Aceton; p = 3); ist in 96%igem Alkohol optisch inaktiv (FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 276).

HO; HO·; CH₂; CH·OH; O; CH—; OH; ·OH

c) ***Inakt. Catechin, dl-Catechin*** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *Vork.* s. S. 209, 210.

HO; HO·; CH₂; CH·OH; O; CH—; OH; ·OH

dl-Catechin-tetramethyläther-acetat $C_{21}H_{24}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ O\text{—}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Wurde von PERKIN (*Soc.* **87**, 400) erhalten, als er Acacatechin (Gemisch von überwiegend dl-Catechin und etwas l-Epicatechin; vgl. FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 278, 279) in Methylalkohol durch Dimethylsulfat und Kalilauge methylierte und den rohen Acacatechin-tetramethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylierte. — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—137° (PE.), 134° bis 135° (FR., PURR.). Schwer löslich in Alkohol (PE.).

dl-Catechin-pentaacetat $C_{25}H_{24}O_{11} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ O\text{—}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 2 g Acaciacatechin (Gemisch von überwiegend dl-Catechin und etwas l-Epicatechin; vgl. FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 279), 30 g Pyridin und 10 g Acetylchlorid (PERKIN, *Soc.* **87**, 399). — Farblose Nadeln (aus Aceton + Alkohol). Schmilzt in reinem Zustand bei 164—165° (FR., PURR., *A.* **437** [1924], 278). Schwer löslich in Alkohol (P.).

dl-Catechin-pentabenzoat $C_{50}H_{34}O_{11} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\ O\text{—}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 2 g Acacatechin (Gemisch von überwiegend dl-Catechin und etwas l-Epicatechin; vgl. FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 279) mit 23 g Benzoylchlorid und 30 g Pyridin (PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1171). — Farblose Nadeln. F: 181—183° (PER., Y.), 181—182° (FR., PURRMANN, *A.* **437** [1924], 278). Leicht löslich in Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol (PER., Y.).

d) ***In wäßr. Aceton rechtsdrehendes 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavan, d-Epicatechin*** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *Vork.* s. S. **210**. — Krystallisiert mit $4H_2O$; wird an der Luft leicht wasserfrei (FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 276, 280). F: 235—237° (PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1168);

HO; HO·; CH₂; CH·OH; O; CH—; OH; ·OH

schmilzt bei 245° unter Zersetzung; $[\alpha]_{578\mu\mu}$: +68,9° (in 96%igem Alkohol; p = 7); +59,9° (in 50%igem Aceton; p = 4) (FR., PURR.). — Beim Schmelzen mit Alkali entstehen Phloroglucin, Protocatechusäure und eine flüchtige essigsäureähnlich riechende Säure (PER., Y.). Liefert in verd. Natriumacetatlösung mit Benzoldiazoniumsulfat Bis-benzolazo-[d-epicatechin] (Syst. No. 2656) (PER., Y.; vgl. auch FR., PURR.).

e) ***In wäßr. Aceton linksdrehendes 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavan, l-Epicatechin*** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *V.* s. S. 209, 210. $[\alpha]_{578\mu\mu}$: —68,2° (in 96%igem Alkohol; p = 6); —59,0° (in 50%igem Aceton; p = 4) (FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 276).

[l-Epicatechin]-tetramethyläther $C_{19}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2\cdot CH\cdot OH}_{O——CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2}$. *B.* Wurde von PERKIN (*Soc.* **87**, 400) erhalten, als er ein Acacatechin (Gemisch von dl-Catechin und l-Epicatechin; vgl. FREUDENBERG, PURRMANN, *A.* **437** [1924], 279) in Methylalkohol mit Dimethylsulfat und Kalilauge behandelte; aus dem mit Wasser gefällten Reaktionsprodukt isolierte PERKIN durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und schließlich aus Aceton als schwerstlösliches Produkt eine von ihm als Acacatechintetramethyläther bezeichnete Verbindung, die nach FREUDENBERG, PURRMANN (*A.* **437**, 278) als [l-Epicatechin]-tetramethyläther aufzufassen ist. — Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 152—154° (PER.), 153—154° (FR., PURR., *A.* **437**, 278). Krystallisiert aus Alkohol in Prismen, die Krystallalkohol enthalten (PER.). Schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in wäßr. Alkali (PER.). Gibt in Eisessiglösung mit einigen Tropfen Salpetersäure eine tief indigoblaue Färbung (PER.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Veratrumsäure (Bd. X, S. 393) und eine farblose, zum Teil krystallinische, phenolartige Substanz, die wahrscheinlich Phloroglucin-dimethyläther ist (PER.).

f) ***Inakt. Epicatechin, dl-Epicatechin*** $C_{15}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *V.* s. S. 209.

3. 1.3.6.8.9-Pentaoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthen, 1.3.6.8-Tetraoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthydrol $C_{17}H_{18}O_6$, Formel I.

Anhydroverbindung, 1.6.8-Trioxy-2.4.5.7-tetramethyl-fluoron $C_{17}H_{16}O_5$, Formel II, s. Syst. No. 2556.

9-Oxy-1.3.6.8-tetraacetoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthen, 1.3.6.8-Tetraacetoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthydrol $C_{25}H_{26}O_{10}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2(CH_3)_2C_6<^{CH(OH)}_{O}>C_6(CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3.6.8-Tetraacetoxy-2.4.5.7-tetramethyl-xanthen (S. 192) beim Kochen mit Chromsäurelösung und Eisessig (WENZEL, SCHREIER, *M.* **25**, 676). Beim Kochen von 1.6.8-Trioxy-2.4.5.7-tetramethyl-fluoron (Syst. No. 2556) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., SCH., *M.* **25**, 677). — Gelbe Krystalle (aus Aceton, Alkohol oder Essigester). F: 255—256°.

3. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. 3.5.7-Trioxy-2-[2.4-dioxy-phenyl]-[1.4-chromen][1]), 3.5.7.2'.4'-Pentaoxy-flaven[2]), Cyanomaclurin $C_{15}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.7.2'.4'-Tetraoxy-3-oxo-flavan, Syst. No. 2568.

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

3.5.7-Triacetoxy-2-[2.4-diacetoxy-phenyl]-[1.4-chromen] [1]), **3.5.7.2'.4'-Pentaacetoxy-flaven** [2]), **Pentaacetylcyanomaclurin** $C_{25}H_{22}O_{11}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ O \text{---} \overset{\|}{C}\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Zu 2 g Cyanomaclurin in 30 g Pyridin werden 8,5 g Acetylchlorid tropfenweise unter Umschütteln und Kühlung mit Kältemischung zugefügt (PERKIN, *Soc.* **87**, 718). — Farblose Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 136—138°.

3.5.7-Tribenzoyloxy-2-[2.4-dibenzoyloxy-phenyl]-[1.4-chromen] [1]), **3.5.7.2'.4'-Pentabenzoyloxy-flaven** [2]), **Pentabenzoylcyanomaclurin** $C_{50}H_{32}O_{11}$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH_2\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\ O \text{---} \overset{\|}{C}\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2\end{matrix}$. *B.* Aus Cyanomaclurin in Pyridin mit Benzoylchlorid unter Eiskühlung (PERKIN, *Soc.* **87**, 719). — Farblose Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 171—173°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. Pentaoxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_6$.

1. ***2.5.7- oder 4.5.7-Trioxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-chromen*** [3]), ***5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_6$, Formel I

I. [Strukturformel: HO, HO-Benzolring, C(CH₃)=CH, O—C(OH)·C₆H₃(OH)·OH]

II. [Strukturformel: HO, HO-Benzolring, C(CH₃)(OH)—CH, O—C—C₆H₃(OH)·OH]

oder II, vielleicht auch *α-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-β-butylen*, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen vgl. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol, S. 158.

III. [Strukturformel: (HO)(OH)(HO)C₆H₂·C(CH₃):CH·CO·C₆H₃(OH)·OH]

Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{20}H_{20}O_5$. *B.* Aus 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 4717, 4718). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 170—186° unter Verharzung. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach grünlich. Wird durch längeres Kochen mit Ätzalkali unter Entfärbung zersetzt.

5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{20}H_{21}O_5]Ac$.— Chlorid $[C_{20}H_{21}O_5]Cl$. *B.* Durch mehrstündiges Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine 30—40° warme Lösung von 9,5 g Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) und 18 g 2.4-Diäthoxybenzoylaceton (Bd. VIII, S. 404) in 100 ccm Eisessig (B., S., *B.* **37**, 4716). Orangerote Nadeln (aus einem Gemisch von 80 Tln. Alkohol, 10 Tln. Wasser und 10 Tln. konz. Salzsäure). Gibt bei längerem Aufbewahren teilweise Chlorwasserstoff ab. Geht beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Natriumacetat in Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] (s. o.) über. Wird von 3%iger Natriumäthylatlösung dunkelrot gelöst. — Pikrat $[C_{20}H_{21}O_5]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangefarbene Nadeln. Beginnt bei 216° zu schmelzen und ist bei 225° völlig zersetzt; in den gebräuchlichen organischen Solvenzien nicht oder schwer löslich (B., S.). — $2[C_{20}H_{21}O_5]Cl + PtCl_4$. Gelbbraune Krystalle. Schwer löslich (B., S.).

2. ***2.6.7- oder 4.6.7-Trioxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-chromen*** [3]), ***6.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_6$, Formel IV

IV. [Strukturformel: HO, HO-Benzolring, C(CH₃)=CH, O—C(OH)·C₆H₃(OH)·OH]

V. [Strukturformel: HO, HO-Benzolring, C(CH₃)(OH)—CH, O—C—C₆H₃(OH)·OH]

oder V, vielleicht auch *α-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-β-butylen*, Formel VI (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen vgl. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol, S. 158.

VI. [Strukturformel: (HO)(HO)(OH)C₆H₂·C(CH₃):CH·CO·C₆H₃(OH)·OH]

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Anhydro-[6.7-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{20}H_{20}O_5$. *B.* Aus 6.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) beim Lösen in Wasser oder beim Behandeln mit Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 4721, 4722). — Granatrote Tafeln mit bläulichem Reflex (aus Alkohol). Schmilzt unter Verharzung zwischen 198° und 211°. Wenig löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Solvenzien mit gelbroter Farbe, besonders in Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt dunkelgrüne Fluorescenz.

6.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 6.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{20}H_{21}O_5]Ac$. — Chlorid $[C_{20}H_{21}O_5]Cl$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Oxyhydrochinon und 2.4-Diäthoxy-benzoylaceton (Bd. VIII, S. 404) in Eisessig (B., S., *B.* **37**, 4720). Goldgelbe Nädelchen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt bei 210—230°. Wird durch Behandlung mit Wasser oder mit Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung in Anhydro-[6.7-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] (s. o.) übergeführt. Löst sich schwer in Eisessig und wäßr. Natronlauge, leichter in alkoh. Kalilauge mit dunkelroter Farbe. — Sulfat $[C_{20}H_{21}O_5]O\cdot SO_3H$. Braune Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt zwischen 204° und 214° (B., S.). — Pikrat $[C_{20}H_{21}O_5]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Krystalle. Schmilzt zwischen 195° und 208° unter Zersetzung (B., S.).

Anhydro-[6.7-diacetoxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{24}H_{24}O_7 = OC_{16}H_8(O\cdot C_2H_5)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 15 Minuten langes Kochen von 3 g 6.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. o.), 1 g entwässertem Natriumacetat, 0,2 g wasserfreiem Zinkchlorid und 30 g Essigsäureanhydrid (B., S., *B.* **37**, 4722). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt zwischen 235° und 250°. Löslich in Chloroform, Eisessig und Pyridin, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, Ligroin und verd. Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nicht.

3. ***2.7.8- oder 4.7.8-Trioxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-chromen*** [1]. ***7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_6$, Formel I

I. HO·C₆H₂(OH)<C(CH₃)=CH ; O—C(OH)·C₆H₃(OH)·OH> II. HO·C₆H₂(OH)<C(CH₃)(OH)·CH=C ; O—>C₆H₃(OH)·OH

oder II, vielleicht auch *α-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-β-butylen*, Formel III (Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen vgl. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol, S. 158.

III. (HO)₃C₆H₂·C(CH₃):CH·CO·C₆H₃(OH)·OH

Anhydro-[7.8-dioxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{20}H_{20}O_5$. *B.* Aus 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) durch Natriumacetat (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 4719). — Violettschwarze Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt zwischen 196° und 201° unter Zersetzung. Schwer löslich in Äther und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform mit blauvioletter, in Pyridin mit dunkelblauer Farbe. Löst sich in 3%iger Natriumäthylatlösung mit grüner Farbe, die bald in Braun umschlägt.

7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{20}H_{21}O_5]Ac$. — Chlorid $[C_{20}H_{21}O_5]Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 24 g 2.4-Diäthoxy-benzoylaceton (Bd. VIII, S. 404) und 13 g Pyrogallol in 110 g Eisessig (B., S., *B.* **37**, 4718). Dunkelrote Nadeln (aus einem Gemisch von 10 Tln. 36%iger Salzsäure, 20 Tln. Wasser und 70 Tln. Alkohol, aus salzsäurehaltigem Eisessig oder aus 10% Salzsäure enthaltendem Alkohol). F: 229—233°. Schwer löslich in wäßr. Natronlauge, leichter in 3%iger Natriumäthylatlösung. — Sulfat $[C_{20}H_{21}O_5]O\cdot SO_3H$. Dunkelrote Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). F: 236—242° (B., S.). — Pikrat $[C_{20}H_{21}O_5]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystallinischer, rotbrauner Niederschlag. Zersetzt sich gegen 215° (B., S.).

Anhydro-[7.8-diacetoxy-4-methyl-2-(2.4-diäthoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{24}H_{24}O_7 = OC_{16}H_{18}(O\cdot C_2H_5)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit wasserfreiem Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Zinkchlorid (B., S., *B.* **37**, 4720). — Rotorange Tafeln. Leicht löslich in Pyridin, sonst schwer löslich.

---

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

4. *2.7- oder 4.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-chromen*[1]). *7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyranol* $C_{16}H_{14}O_6$, Formel I

I. HO·⟨benzol⟩·C(CH₃)=CH·C(OH)(·O·)·⟨HO OH⟩·OH   II. HO·⟨benzol⟩·C(CH₃)(OH)·CH=C(·O·)·⟨HO OH⟩·OH

oder II, vielleicht auch *α-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-[2.3.4-trioxy-phenyl]-β-butylen*, Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen vgl. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol, S. 158 und bei Phenacetein, S. 165.

III. HO·⟨OH⟩·C(CH₃):CH·CO·⟨HO OH⟩·OH

Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.3.4-trioxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{16}H_{12}O_5$. *B.* Man löst 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) in sehr verd. Ammoniak und übersättigt die siedend heiße Lösung mit Essigsäure (BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 224). — Braune Nadeln. Unlöslich in Äther und Benzol, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich beim Liegen an der Luft. Löst sich in Ammoniak mit dunkelroter, in Alkalilauge mit braunroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und fluoresciert nicht.

7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid, 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid $[C_{16}H_{13}O_5]Cl$. *B.* Durch längeres Erhitzen von Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol] (s. u.) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—180° (B., SCH., *B.* **39**, 223). — Rote, bläulich schillernde Blättchen. Ist beständig. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in sehr verd. Alkalilaugen und verd. Ammoniak mit dunkelroter Farbe.

Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{19}H_{18}O_5$. *B.* Man übersättigt die wäßr. Lösung des 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorids (s. u.) ganz schwach mit verd. Ammoniak und neutralisiert mit Essigsäure (B., SCH., *B.* **39**, 221). — Rote mikrokrystallinische Flocken. Beginnt bei 95° zu sintern, färbt sich dunkler und schmilzt zwischen 105—110° zu einer zähen Masse zusammen. Wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Pyridin; leicht löslich in verdünnter warmer Alkalilauge mit roter Farbe, weniger in verd. Ammoniak mit gelber Farbe.

7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{19}O_5]Ac$. — Chlorid. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine warme Lösung von 6,6 g Resorcin und 15 g des 2.3.4-Trimethoxy-benzoylacetons (Bd. VIII, S. 492) in 50 ccm Eisessig (B., SCH., *B.* **39**, 218). Dunkelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 198—200°. Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol. Beim Aufbewahren oder beim Lösen in Wasser wird Chlorwasserstoff abgespalten. Liefert mit Brom in Eisessig je nach den Bedingungen die Verbindung $C_{19}H_{18}O_5Br_2$ (s. u.), $C_{19}H_{19}O_5Br_3$ (S. 218) oder $C_{19}H_{18}O_5Br_4$ (S. 218). Wird durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat und darauffolgenden Zusatz von Eisessig und Zinkstaub in 7-Acetoxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyran (S. 194) übergeführt. — Sulfat $[C_{19}H_{19}O_5]O\cdot SO_3H$. Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). Färbt sich bei 200° dunkler und schmilzt bei 203° zu einer stahlblauen Flüssigkeit; ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (B., SCH.). — Pikrat $[C_{19}H_{19}O_5]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Mikrokrystallinische Nädelchen. Beginnt bei ca. 100° sich dunkler zu färben und schmilzt bei 212° unter Zersetzung; wenig löslich in Wasser und Äther, schwer in Alkohol und Eisessig in der Kälte, leichter in der Wärme (B., SCH.).

Anhydro-[7-acetoxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{21}H_{20}O_6 = OC_{16}H_8(O\cdot CH_3)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_4$-stündiges Kochen von Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol] (s. o.) mit Essigsäureanhydrid oder von 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat am Rückflußkühler (B., SCH., *B.* **39**, 221, 222). — Rote, grünschillernde Krystalle. F: 245—247°. Leicht löslich in heißem Benzol und Pyridin, kaum in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, schwer in Eisessig.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_5Br_2$. *B.* Man löst 1 g 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. o.) und überschüssiges entwässertes Natriumacetat in 30 ccm Eisessig, filtriert und fügt 0,8 g Brom in Eisessig hinzu (B., SCH., *B.* **39**, 222). — Hellbraune, etwas grünstichige Nädelchen (aus Eisessig). F: 215° (Zers.). Wird durch Kochen mit Alkohol oder Eisessig zersetzt.

---

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

Verbindung $C_{19}H_{19}O_5Br_3$. *B.* Man löst 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid in Eisessig, fügt 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig hinzu und krystallisiert das erhaltene Produkt aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig um (B., SCH., *B.* **39**, 222). — Granatrote Prismen. Färbt sich beim Erhitzen schwarz, schmilzt noch nicht bei 270°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, beim Kochen mit Alkohol tritt Zersetzung ein.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_5Br_4$. *B.* Man löst 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid und die entsprechende Menge entwässertes Natriumacetat in Eisessig, filtriert und fügt 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig hinzu (B., SCH., *B.* **39**, 223). — Dunkelrote zersetzliche Prismen (aus Eisessig). Färbt sich beim Erhitzen dunkler, schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol oder Eisessig.

5. ***3.4.7.5'.6'-Pentaoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen]-dihydrid-(3.4)*** [1]) $C_{16}H_{14}O_6$, Formel I.

4.5'-Dioxy-3.7.6'-trimethoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen]-dihydrid-(3.4) [1]), **Trimethyldihydrobrasileinol** $C_{19}H_{20}O_6$, Formel II. *B.* Man kocht 5 g Brasileintrimethyläther (Syst. No. 2557) mit 150 ccm Wasser, fügt langsam 5 ccm konz. Kalilauge hinzu und gießt die Lösung in eiskalte verdünnte Essigsäure (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1118, 1136). — Fast farblose vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 185°. Leicht löslich in heißem Chloroform und Äthylacetat, wenig in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in verd. Kalilauge. — Beim Schmelzen oder beim Kochen mit Eisessig entsteht Brasileintrimethyläther. Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd

I. II. III.

in essigsaurer Lösung bei 45° entsteht das Lacton der α-Methoxy-β'-[2-oxy-5-methoxy-phenoxy]-β-[2.5-dioxy-4-methoxy-phenyl]-isobuttersäure
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 < \genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH_2}{O - CO} > C(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ (Syst. No. 2843). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge Tetramethyldihydrobrasileinol (s. u.).

4-Oxy-3.7.5'.6'-tetramethoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen]-dihydrid-(3.4) [1]), **Tetramethyldihydrobrasileinol** $C_{20}H_{22}O_6$, Formel III. *B.* Man löst 4 g Trimethyldihydrobrasileinol (s. o.) in Methylalkohol, fügt 4 g Dimethylsulfat und 5 g Kaliumhydroxyd in Methylalkohol, dann weitere 4 g Dimethylsulfat und 2 g Kaliumhydroxyd in Methylalkohol hinzu und verdünnt mit Wasser (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1119, 1139). Entsteht auch beim Behandeln von Brasilein (Syst. No. 2557) mit Dimethylsulfat in wäßr. Kalilauge unter Kühlung, neben Brasilein-trimethyläther (Syst. No. 2557) und einem Gemisch von Brasilein-dimethyläther (Syst. No. 2557) mit (nicht näher beschriebenem) Brasilein-monomethyläther (E., P., R., *Soc.* **93**, 1117, 1131, 1138). — Amorphe Krusten (aus Petroläther). Erweicht bei 55° und wird bei 60° durchsichtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Äther, sehr wenig in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Petroläther. — Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei etwa 40° entsteht das Lacton der α-Methoxy-β'-[2-oxy-5-methoxy-phenoxy]-β-[2-oxy-4.5-dimethoxy-phenyl]-isobuttersäure
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 < \genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH_2}{O - CO} > C(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$ (Syst. No. 2843). Die Behandlung mit Chromsäure in Eisessig unter Kühlung liefert Trimethylbrasilon (Formel V auf S. 199), die Verbindungen $C_{13}H_{16}O_5$ (s. u.), $C_{13}H_{16}O_6$ (S. 219), $C_{13}H_{18}O_7$ (s. S. 219), $C_{19}H_{18}O_9$ (S. 219), 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure (Bd. X, S. 381) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 142—143°. Tetramethyldihydrobrasileinol wird durch konz. Schwefelsäure in das saure 7.5'.6'-Trimethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyryliumsulfat (S. 203) übergeführt.

Verbindung $C_{13}H_{16}O_5$. *B.* Bei der Oxydation von Tetramethyldihydrobrasileinol (s. o.) mit Chromsäure in Eisessig unter Kühlung, neben Trimethylbrasilon und anderen Produkten (E., P., R., *Soc.* **93**, 1146). — Farblose Nadeln (aus Äther). Sintert bei 163° und

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

schmilzt gegen 170°. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol. H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, schwer in Benzol und Äther. — Gibt nach dem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Brenzcatechinreaktion mit Eisenchlorid.

Verbindung $C_{13}H_{16}O_6$. *B.* Bei der Oxydation von Tetramethyldihydrobrasileinol mit Chromsäure in Eisessig unter Kühlung, neben Trimethylbrasilon und anderen Produkten (E., P., R., *Soc.* **93**, 1145). — Gelbbraune Krystalle (aus Wasser). Erweicht gegen 195° und schmilzt bei 210°. — Besitzt die Eigenschaften eines Lactons. Zeigt nach dem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd mit Eisenchlorid die Brenzcatechinreaktion.

Verbindung $C_{13}H_{18}O_7$. *B.* Bei der Oxydation von Tetramethyldihydrobrasileinol mit Chromsäure in Eisessig unter Kühlung, neben Trimethylbrasilon und anderen Produkten (E., P., R., *Soc.* **93**, 1146). — Fasern (aus Wasser). F: ca. 190°. Leicht löslich in warmer Natriumcarbonatlösung. Gibt nach dem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Brenzcatechinreaktion mit Eisenchlorid.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_9$. *B.* Bei der Oxydation von Tetramethyldihydrobrasileinol mit Chromsäure in Eisessig unter Kühlung, neben Trimethylbrasilon und anderen Produkten (E., P., R., *Soc.* **93**, 1145). — F: 98°.

6. ***3.7.8.5'.6'-Pentaoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen]-dihydrid-(3.4)*** [1]**, *Hämatoxylin*** $C_{16}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. W. H. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 496 [2]). — *Vorkommen und Gewinnung.* Hämatoxylin findet sich in dem als Blauholz oder Campecheholz bezeichneten, von Splint und Rinde befreiten Kernholz von Hämatoxylon campechianum L. (CHEVREUL, *A. ch.* [1] **81**, 168; **82**, 53, 126; O. L. ERDMANN, *J. pr.* [1] **26**, 193; *A.* **44**, 292). Ist im Blauholz vielleicht als Glykosid vorhanden (SCHÜTZENBERGER, Traité des matières colorantes, Bd. II [Paris 1867], S. 314; ZÜBELEN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1930], S. 116, 121 Anm.). — Zur Gewinnung des Hämatoxylins extrahiert man den käuflichen, zweckmäßig mit Sand vermengten, gepulverten Blauholzextrakt mehrmals mit wasserhaltigem Äther, destilliert das Lösungsmittel ab und versetzt den Rückstand mit Wasser (O. L. ERD.; E. ERDMANN, G. SCHULTZ, *A.* **216**, 232). — Farblose Krystalle mit $3H_2O$ (aus mit schwefliger Säure, Ammoniumdisulfit oder Natriumdisulfit versetztem Wasser) (HESSE, *A.* **109**, 332; E. ERD., G. SCHULTZ; W. H. PERKIN, YATES, *Soc.* **81**, 236). Monoklin (sphenoidisch) (GRÜNLING, *Z. Kr.* **7**, 584; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 649). Die Krystalle werden bei 120° wasserfrei (O. L. ERD.; HESSE) und färben sich am Licht, auch bei Luftabschluß, rötlich (O. L. ERD.). Hämatoxylin scheidet sich bei langsamem Erkalten einer siedend heiß gesättigten Lösung zuweilen in Tafeln mit 1 H_2O ab (HESSE; E. ERD., G. SCHULTZ). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verkohlung (O. L. ERD.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; löslich in Alkohol und Äther (O. L. ERD.); reichlich löslich in warmer Boraxlösung (HESSE). Hämatoxylin besitzt süßen Geschmack (O. L. ERD.; REIM, *B.* **4**, 329). Ist optisch aktiv; α: $+4°$ (in 2,4%iger wäßriger Lösung; $l = 20$ cm) bezw. $+11°$ (in 3,68%iger wäßriger Lösung; $l = 30$ cm) (HESSE). — Bei der trocknen Destillation des Hämatoxylins entsteht Pyrogallol (W. H. PER., YA.; R. MEYER, *B.* **36**, 1561). Die farblose wäßrige Lösung des Hämatoxylins färbt sich an der Luft allmählich, schneller beim Erwärmen, tief rot (SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] **81**, 259). Ätzalkalische Hämatoxylinlösungen färben sich an der Luft purpurrot, dann braungelb und schließlich braun; ähnlich verhalten sich soda- oder ammoniakhaltige Lösungen (O. L. ERD.; vgl. SCHAER, *Ar.* **243**, 213 Anm.). Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption in verd. Natronlauge: LEPETIT, *Bl.* [3] **23**, 627. Zur Anwendung des Hämatoxylins als Indicator vgl.: MASCHKE, *B.* **7**, 1535; WILDENSTEIN, *Fr.* **2**, 9; REULING, zit. bei FRESENIUS, *Fr.* **2**, 422. Durch die Einw. des Luftsauerstoffs auf eine ammoniakalische Lösung des Hämatoxylins läßt sich Hämatein (Formel I auf S. 221) gewinnen (O. L. ERD.; HESSE; E. ERD., G. SCHULTZ; HUMMEL, A. G. PERKIN, *Soc.* **41**, 367; *B.* **15**, 2337; ENGELS, W. H. PER., ROB., *Soc.* **93**, 1140). Hämatoxylin gibt mit Barytwasser zuerst einen weißen Niederschlag, der an der Luft bald dunkelblau und später braunrot wird (O. L. ERD.; vgl. LETTS, *B.* **12**, 1651). Reduziert FEHLINGsche Lösung (HESSE) sowie Silber- und Goldsalzlösungen schon in der Kälte (O. L. ERD.). Gibt mit Eisenalaunlösung nach einiger Zeit einen schwarzvioletten

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3, sowie Bd. V, S. 515.

[2]) Die von diesen Autoren angegebene Konstitution des Hämatoxylins wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von PFEIFFER, ANGERN, HAACK, WILLEMS, *B.* **61**, 839 (vgl. auch W. H. PERKIN, RAY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1504) bis auf die Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe synthetisch begründet. Frühere Erörterungen zur Konstitution: BOLLINA, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1677; W. H. PERKIN, YATES, *Soc.* **81**, 235.

Niederschlag (O. L. ERD.), mit Ammoniumvanadinat eine tief schwarzblaue Färbung (v. WAGNER, *J.* **1877**, 1156). Die Einw. von Brom auf Hämatoxylin in Eisessiglösung führt zur Bildung von Dibromhämatoxylin (S. 221) (DRALLE, *B.* **17**, 373). Hämatoxylin wird durch Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd zu Hämatein oxydiert (WESELSKY, *A.* **174**, 100). Hämatein entsteht auch beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. gepulvertem Kaliumnitrit in eine eisgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Hämatoxylin in Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* **23**, 1433 Anm. 2). Nach REIM, *B.* **4**, 331 (vgl. indessen E. ERD., G. SCHULTZ) bildet sich Hämatein auch beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Hämatoxylins mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure. Bei weiterer Einw. der Salpetersäure entsteht Oxalsäure (O. L. ERD.). Hämatein entsteht ferner durch Einw. von Natriumjodat auf Hämatoxylin (P. MAYER, *C.* **1904** II, 228). Beim Kochen von Hämatoxylin mit verd. Kalilauge wird Ameisensäure gebildet (E. ERD., G. SCHULTZ). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Pyrogallol, Essigsäure (REIM; vgl. HERZIG, *M.* **16**, 917), Ameisensäure (E. ERD., G. SCHULTZ) und Oxalsäure (DRALLE, *B.* **17**, 375). Durch längeres Erhitzen einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Hämatoxylin mit Methyljodid und Natriummethylatlösung auf 60—65° entsteht Hämatoxylin-tetramethyläther (s. u.) (W. H. PER., YA.). Dieser wird auch beim Behandeln einer Lösung des Hämatoxylins in wenig heißem Alkohol mit Dimethylsulfat und heißer $40^0/_0$iger Natronlauge erhalten (v. KOSTANECKI, ROST, *B.* **36**, 2202; vgl. auch W. H. PER., *Soc.* **81**, 1059). Kondensation von Hämatoxylin mit Formaldehyd: LEPETIT, D. R. P. 155630; *C.* **1904** II, 1444; ASTOLFONI, *C.* **1908** II, 901. Durch Einw. von Acetylchlorid auf Hämatoxylin entsteht Hämatoxylin-pentaacetat (s. u.) (REIM; E. ERD., G. SCHULTZ). Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Hämatoxylin: LETTS, *B.* **12**, 1652.

Hämatoxylin-tetramethyläther $C_{20}H_{22}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Erhitzen einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Hämatoxylin mit Methyljodid und Natriummethylatlösung auf 60—65° (PERKIN, YATES, *Soc.* **81**, 240 Anm.). — *Darst.* Man löst 50 g Hämatoxylin in wenig heißem Alkohol, gibt 120 g Dimethylsulfat und 90 g heiße $40^0/_0$ige Natronlauge hinzu, verdünnt mit dem 3-fachen Vol. Wasser, filtriert nach 12-stündigem Stehen den Niederschlag ab und krystallisiert ihn mehrmals aus verd. Alkohol um (v. KOSTANECKI, ROST, *B.* **36**, 2202; vgl. auch PER., *Soc.* **81**, 1059). — Weiße Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 639; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 649). F: 139—140° (HERZIG, *M.* **15**, 143), 142° (PER.; v. K., R.). Kann auch (aus verd. Methylalkohol) in farblosen Nadeln mit $2H_2O$ erhalten werden, die bei ca. 65° bis 68° schmelzen und bei 110° das Krystallwasser verlieren (PER.). Leicht löslich in Alkohol (H., *M.* **15**, 143) und Eisessig (ROST, Dissertation [Bern 1904], S. 32). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe (v. K., R.). Unlöslich in Alkali (H., *M.* **16**, 908). — Wird von Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure zu Tetramethylhämatoxylon (Formel VI auf S. 221) oxydiert; daneben entstehen 3.4-Dimethoxy-2-[carboxy-methoxy]-benzoesäure (Bd. X, S. 466), 4.5-Dimethoxy-phthalsäure (Bd. X, S. 552) und Oxalsäure (PER.). Tetramethylhämatoxylon entsteht in größerer Menge beim Behandeln des Hämatoxylintetramethyläthers mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte (PER.; v. K., R.). Die Einw. von Permanganat auf Hämatoxylin-tetramethyläther in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur führt zur Bildung von 3.4-Dimethoxy-2-[carboxy-methoxy]-benzoesäure, 4.5-Dimethoxy-phthalsäure und Hämatoxylinsäure (Bd. X, S. 1048) (PER., Y.). Bei 7—8-stündigem Erwärmen mit Methyljodid und festem Kali in einigen Tropfen absol. Alkohols auf dem Wasserbade entsteht Hämatoxylin-pentamethyläther (s. u.) (H., *M.* **15**, 141, 144). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet sich Hämatoxylin-tetramethyläther-acetat (s. u.) (H., *M.* **15**, 143).

Hämatoxylin-pentamethyläther $C_{21}H_{24}O_6 = OC_{16}H_9(O\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Erwärmen von Hämatoxylin-tetramethyläther mit festem Kaliumhydroxyd und etwas absol. Alkohol und längeres Erhitzen der Lösung mit Methyljodid auf dem Wasserbade (HERZIG, *M.* **15**, 141, 144). — Platten (aus Alkohol). F: 144—147°. Schwer löslich in Alkohol.

Hämatoxylin-tetramethyläther-acetat $C_{22}H_{24}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Hämatoxylintetramethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* **15**, 143). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 178° bis 180°; viel schwerer löslich in Alkohol als Hämatoxylintetramethyläther (H., *M.* **15**, 143). $[\alpha]^{20}$: 152° 11′ 54″ (1,0111 g in 100 ccm Eisessig) (H., POLLAK, KLUGER, *M.* **27**, 753). — Liefert mit Chromsäure in Eisessig Tetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_7$ (Syst. No. 2569) (H., POL., *B.* **36**, 3713; vgl. H., *M.* **16**, 909).

Hämatoxylin-pentaacetat $C_{26}H_{24}O_{11} = OC_{16}H_9(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Hämatoxylin und Acetylchlorid (REIM, *B.* **4**, 330; E. ERDMANN, G. SCHULTZ, *A.* **216**, 234). — Weiße Nadeln

(aus Alkohol). F: 165—166° (E., SCH.). Zersetzt sich im feuchten Zustande rasch an der Luft (R.). — Wird von Kaliumpermanganat zu Oxalsäure und Kohlensäure zersetzt (DRALLE, *B.* 17, 374). Bei der Einw. von 1 Tl. Brom in Eisessig auf 1 Tl. des Pentaacetats, gelöst in Eisessig, in der Kälte entsteht Bromhämatoxylin-pentaacetat (s. u.) (BUCHKA, *B.* 17, 684). Erhitzt man dagegen 1 g des Pentaacetats mit 3,03 g einer 20%igen Bromlösung in Eisessig 3—4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100—110°, so erhält man Tetrabromhämatoxylin-pentaacetat (s. u.) (D.).

Bromhämatoxylin-pentaacetat $C_{26}H_{23}O_{11}Br = OC_{16}H_8Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von 1 Tl. Hämatoxylin-pentaacetat allmählich mit der eisessigsauren Lösung von 1 Tl. Brom in der Kälte und fällt nach 1-stündigem Stehen mit wäßriger schwefliger Säure (BUCHKA, *B.* 17, 684). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol.

Dibromhämatoxylin $C_{16}H_{12}O_6Br_2 = OC_{16}H_7Br_2(OH)_5$. *B.* Beim Versetzen einer heißen eisessigsauren Lösung von Hämatoxylin mit einer Lösung von Brom in Eisessig (DRALLE, *B.* 17, 373). — Tiefrote Spieße. Zersetzt sich oberhalb 120°. Löslich in Wasser mit braunroter Farbe. Unzersetzt löslich in verd. Kalilauge.

Tetrabromhämatoxylin-pentaacetat $C_{26}H_{20}O_{11}Br_4 = OC_{16}H_5Br_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch 3—4-stündiges Erhitzen von 1,0 g Hämatoxylin-pentaacetat mit 3,03 g einer 20%igen Bromlösung in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100—110° (DRALLE, *B.* 17, 374). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

Zusammenstellung der Abkömmlinge des Hämatoxylins.

Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$, Formel I, s. Syst. No. 2568.

Isohämateinsalze $[C_{16}H_{11}O_5]Ac$ s. im Artikel 2.7.8.5'.6'- oder 4.7.8.5'.6'-Pentaoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen] $C_{16}H_{12}O_6$, S. 222.

Tetramethyldihydrohämateinol $C_{20}H_{22}O_7$, Formel II, s. S. 231.

Pentamethyldihydrohämateinol $C_{21}H_{24}O_7$, Formel III, s. S. 231.

I. II. III.

Hämatoxylinsäure $C_{20}H_{20}O_{10}$, Formel IV, s. Bd. X, S. 1048.

Lacton der Dihydrohämatoxylinsäure $C_{20}H_{20}O_9$, Formel V, s. Syst. No. 2569.

IV. V.

Tetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_7$, Formel VI, s. Syst. No. 2569.

Pseudotetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_7$, Formel VII, s. Syst. No. 2617.

VI. VII.

α-Anhydrotetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{18}O_6$, Formel I, s. S. 225.
β-Anhydrotetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{18}O_6$, Formel II, s. S. 224.
Desoxytetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{20}O_5$, Formel III, s. S. 203.

I. II. III.

Nitrooxydihydrotetramethylhämatoxylon $C_{20}H_{21}O_{10}N$, Formel IV bezw. V, s. Bd. X, S. 466.

IV. V.

Nitrooxydihydrotetramethylhämatoxylonnitrat („Dinitrotetramethylhämatoxylon") $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$, Formel VI, s. Syst. No. 2843.

VI.

4. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6$.

Pentaoxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_6$.

1. ***7.8 - Dioxy - 2 - [2.3.4 - trioxy - phenyl] - 4-methylen-[1.4-chromen]*** [1], ***7.8.2'.3'.4'-Pentaoxy-4-methylen-flaven*** [2]) $C_{16}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Anhydro-[7.8-dioxy-4-methyl-2-(2.3.4-trioxy-phenyl)-benzopyranol], Gallacetein, S. 2310.

2. ***2.7.8.5'.6'- oder 4.7.8.5'.6'- Pentaoxy - [indeno - 2'.1':3.4 - chromen]*** [3]). ***7.8.5'.6' - Tetraoxy - [indeno - 2'.1':3.4 - benzopyranol]*** [3]) $C_{16}H_{12}O_6$. Formel VII oder VIII. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Isohämateinsalze anzusehen.

7.8.5'.6'-Tetraoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyryliumsalze, 7.8.5'.6'-Tetraoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyroxoniumsalze, Isohämateinsalze $[C_{16}H_{11}O_5]Ac$. Zur Konstitution vgl. ENGELS, W. H. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1122 sowie die Angaben auf S. 117. Über Färbeeigenschaften der Isohämateinsalze vgl.: HUMMEL, A. G. PERKIN, *Soc.* **41**, 378;

VII. VIII.

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Flaven" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 79.

[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

B. **15**, 2346; D'ANDIRAN, *C.* **1906** I, 467. — Chlorid $[C_{16}H_{11}O_5]Cl$. *B.* Man erhitzt Hämatein (Formel I auf S. 221) mit Salzsäure (D: 1,195) einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 371; *B.* **15**, 2341). Rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser mit Orangefarbe unter Abgabe von Salzsäure, schwerer löslich in Alkohol; löslich in alkoh. Kali mit rotvioletter Farbe, die in Braunschwarz übergeht (H., A. G. P.). Bei der Einw. von Silberoxyd in wäßr. Lösung entsteht eine amorphe, metallisch grünglänzende Verbindung $C_{16}H_{12}O_6$ (Isohämatein), die in Wasser löslicher ist als Hämatein und sich in Alkalien rötlich violett löst (H., A. G. P.; vgl. hierzu CRABTREE, ROBINSON, *Soc.* **121** [1922], 1040). — Bromid $[C_{16}H_{11}O_5]Br$. *B.* Durch Erhitzen von Hämatein mit konz. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 372; *B.* **15**, 2342). Dunkle Nadeln. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe. — Sulfate: $[C_{16}H_{11}O_5]O \cdot SO_3H + 2\,C_{16}H_{12}O_6$. *B.* Durch längeres Waschen des Salzes $[C_{16}H_{11}O_5]O \cdot SO_3H$ (s. u.) mit Wasser oder mehrtägiges Stehenlassen desselben mit Alkohol (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 370; *B.* **15**, 2340). Dunkelorangerote metallglänzende Tafeln. — $[C_{16}H_{11}O_5]O \cdot SO_3H$. *B.* Man löst Hämatein in kalter konzentrierter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit dem 2—3-fachen Volumen Eisessig (H., A. G. P., *Soc.* **41**, 369; *B.* **15**, 2339). Orangegelbe Prismen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas löslich in Eisessig und in kaltem Ammoniak; löst sich in Natronlauge mit rötlichpurpurner Farbe; die alkal. Lösungen bräunen sich rasch an der Luft; geht bei längerem Waschen mit Wasser oder längerem Stehen mit Alkohol in das Salz $[C_{16}H_{11}O_5]O \cdot SO_3H + 2C_{16}H_{12}O_6$ (s. o.) über (H., A. G. P.).

2.5'- oder 4.5'-Dioxy-7.8.6'-trimethoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen] [1]**, 5'-Oxy-7.8.6'-trimethoxy-[indeno-2'.1':3.4-benzopyranol]** [1] $C_{19}H_{18}O_6$, Formel I oder II. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

5'-Oxy-7.8.6'-trimethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyryliumsalze, 5'-Oxy-7.8.6'-trimethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{17}O_5]Ac$. Zur Konstitution vgl. ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1122, 1123 sowie die Angaben auf S. 117. —

I. [Strukturformel: $CH_3 \cdot O$, OH, CH_2, C, $CH \cdot OH$, $CH_3 \cdot O \cdot$, O, $CH_3 \cdot O$]

II. [Strukturformel: $CH_3 \cdot O$, OH, HO, C, CH_2, C, CH, $CH_3 \cdot O \cdot$, O, $CH_3 \cdot O$]

Chlorid. *B.* Man erwärmt Hämatein-tetramethyläther (Syst. No. 2568) mit Schwefelsäure, gießt die Lösung in Wasser und löst den entstandenen Niederschlag in heißer alkoholischer Salzsäure (E., P., R., *Soc.* **93**, 1151). Amorph, braungelb. — $[C_{19}H_{17}O_5]Cl + FeCl_3$ (bei 100° getrocknet). Orangebraune Prismen (aus Eisessig) (E., P., R.).

2 oder 4-Oxy-7.8.5'.6'-tetramethoxy-[indeno-2'.1':3.4-chromen] [1]**, 7.8.5'.6'-Tetramethoxy-[indeno-2'.1':3.4-benzopyranol]** [1] $C_{20}H_{20}O_6$, Formel III oder IV. Ist als Pseudobase der im folgenden behandelten Salze anzusehen.

7.8.5'.6'-Tetramethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyryliumsalze, 7.8.5'.6'-Tetramethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyroxoniumsalze $[C_{20}H_{19}O_5]Ac$. Zur Konstitution vgl. ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1122, 1123 sowie die Angaben auf S. 117. —

III. [Strukturformel: $CH_3 \cdot O$, $O \cdot CH_3$, C, CH_2, C, $CH \cdot OH$, $CH_3 \cdot O \cdot$, O, $CH_3 \cdot O$]

IV. [Strukturformel: $CH_3 \cdot O$, $O \cdot CH_3$, HO, C, CH_2, C, CH, $CH_3 \cdot O \cdot$, O, $CH_3 \cdot O$]

Chlorid. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Pentamethyldihydrohämateinol (S. 231) in Schwefelsäure auf dem Wasserbade, gießt die Lösung in Wasser und löst den entstandenen Niederschlag in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (E., P., R., *Soc.* **93**, 1152). Nur in Lösung erhalten. — $[C_{20}H_{19}O_5]Cl + FeCl_3$ (bei 100° getrocknet). Braune Nadeln (aus Essigsäure). F: 190° (E., P., R.).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

5. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6$.

Pentaoxy-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_6$.

1. ***3.1'.4'.6'.7'-Pentaoxy-brasan***[1]) $C_{16}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

3.1'.4'.6'.7'-Pentamethoxy-brasan[1]) $C_{21}H_{20}O_6 = OC_{16}H_5(O\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Kochen von 3.6'.7'-Trimethoxy-1'.4'-diacetoxy-brasan (s. u.) mit Natronlauge und Behandeln des Verseifungsproduktes mit Dimethylsulfat (v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **36**, 2201). — Weiße Prismen (aus Eisessig-Alkohol). F: 167°.

3.6'.7'-Trimethoxy-1'.4'-diacetoxy-brasan[1]), $C_{23}H_{20}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 3.6.'7'-Trimethoxy-brasanchinon (Syst. No. 2568) mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. K., LL., *B.* **36**, 2201). — Weiße Nadeln (aus Eisessig oder Eisessig-Alkohol). F: 254—255° (v. K., LL.). Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert intensiv grün (v. K., LAMPE, *B.* **41**, 2801 Anm. 1).

3.1'.4'.6'.7'-Pentaacetoxy-brasan[1]) $C_{26}H_{20}O_{11} = OC_{16}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Behandeln von 3.6'.7'-Triacetoxy-brasanchinon (Syst. No. 2568) mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. K., LL., *B.* **36**, 2200). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 268°.

2. ***3.4.4'.6'.7'-Pentaoxy-brasan***[1]) $C_{16}H_{10}O_6$, Formel I.

4'-Oxy-3.4.6'.7'-tetramethoxy-brasan[1]), **β-Anhydrotetramethylhämatoxylon** $C_{20}H_{18}O_6$, Formel II. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf in wenig Alkohol suspendiertes Tetramethylhämatoxylon (Formel VI auf S. 221) (v. KOSTANECKI, ROST, *B.* **36**, 2204). — Blättchen (aus Benzol). F: 218°; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter

I. II.

Farbe (v. K., ROST). Beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig bildet sich 3.4.6'.7'-Tetramethoxy-brasanchinon (Syst. No. 2569) (v. K., ROST). Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht als Hauptprodukt Naphthalin (v. K., ROST). Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade entsteht eine grüne Färbung, die in Grünlichbraun übergeht (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 391, 392). Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azofarbstoffen, die den entsprechenden des α-Naphthols gleichen (PER., ROB.).

3.4.4'.6'.7'-Pentamethoxy-brasan[1]), **β-Anhydrotetramethylhämatoxylon-methyläther** $C_{21}H_{20}O_6 = OC_{16}H_5(O\cdot CH_3)_5$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge auf β-Anhydrotetramethylhämatoxylon (v. KOSTANECKI, ROST, *B.* **36**, 2205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (v. K., ROST), 175—176° (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 3715). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (v. K., ROST).

3.4.6'.7'-Tetramethoxy-4'-acetoxy-brasan[1]), **β-Anhydrotetramethylhämatoxylon-acetat** $C_{22}H_{20}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen von 6.7-Dimethoxy-3-[4.5-dimethoxy-2-carboxy-benzyl]-cumaron (Pseudotetramethylhämatoxylon) (Formel VII auf S. 221) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 3714; **37**, 632). — Nadeln (aus Eisessig-Alkohol). F: 193—196° (H., POL., *B.* **37**, 633), 196° (v. KOSTANECKI, ROST, *B.* **36**, 2204). — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig in der Kälte entsteht 1'-Nitro-3.4.6'.7'-tetramethoxy-4'-acetoxy-brasan (s. u.) (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 397).

1'-Nitro-3.4.6'.7'-tetramethoxy-4'-acetoxy-brasan[1]), **Nitro-β-anhydrotetramethylhämatoxylon-acetat** $C_{22}H_{19}O_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 5 g β-Anhydrotetramethylhämatoxylon-acetat in 100 ccm Eisessig mit 6 ccm Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 397). — Rötlichbraune Nadeln. F: 161° (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv rot.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.

x-Nitro-3.4.6'.7'-tetramethoxy-4'-acetoxy-brasan[1]) $C_{22}H_{19}O_9N = O_2N \cdot C_{16}H_4O(O \cdot CH_3)_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu die im Anschluß an Nitropseudotetramethylhämatoxylon (Syst. No. 2617) behandelte Verbindung $C_{22}H_{19}O_9N$.

x.x-Dinitro-3.4.6'.7'-tetramethoxy-4'-acetoxy-brasan[1]) $C_{22}H_{18}O_{11}N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_3O(O \cdot CH_3)_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu die im Anschluß an Nitropseudotetramethylhämatoxylon (Syst. No. 2617) behandelte Verbindung $C_{22}H_{18}O_{11}N_2$.

3. ***6.7.5'.4''.5''-Pentaoxy-2.3;4.5-dibenzo-cumaron***[2]), ***5'.3''.4''.6''.7''-Pentaoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan]***[3]) $C_{16}H_{10}O_6$, Formel I.

5'.4''.5''-Trimethoxy-6.7-diacetoxy-2.3;4.5-dibenzo-cumaron[2]), **5'.6''.7''-Trimethoxy-3''.4''-diacetoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan]**[3]) (von Perkin, Robinson, *Soc.* **95**, 396 Diacetoxytrimethoxy-α-brasan genannt) $C_{23}H_{20}O_8$, Formel II. *B.* Man kocht 5 g Trimethoxy-α-brasanchinon (Formel III) (Syst. No. 2568) mit 20 ccm

I. II. III.

Essigsäureanhydrid, 50 ccm Eisessig, etwas Zinkchlorid und überschüssigem Zinkstaub bis zur Entfärbung (Perkin, Robinson, *Soc.* **95**, 396). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 217°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solvenzien. Wird durch konz. Schwefelsäure grün gefärbt, löst sich dann mit brauner Farbe, die schließlich in Rot übergeht. Liefert beim Leiten von Luft durch die heiße alkoholisch-alkalische Lösung das Trimethoxy-α-brasanchinon zurück.

4. ***7.5'.6'.4''.5''-Pentaoxy-2.3;4.5-dibenzo-cumaron***[2]), ***5'.6'.3''.6''.7''-Pentaoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan]***[3]) $C_{16}H_{10}O_6$, Formel IV.

3''-Oxy-5'.6'.6''.7''-tetramethoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan][3]), **α-Anhydrotetramethylhämatoxylon** $C_{20}H_{18}O_6$, Formel V. *B.* Durch Kochen von α-Anhydrotetramethylhämatoxylon-acetat (S. 226) mit methylalkoholischer Kalilauge; man zersetzt das erhaltene Kaliumsalz mit verd. Essigsäure (Perkin, *Soc.* **81**, 1058, 1062; vgl. v. Kostanecki, Rost, *B.* **36**, 2203). Aus Tetramethylhämatoxylon (Formel VI auf S. 221) durch Alkalien (Per., Robinson, *Soc.* **93**, 502; vgl. Herzig, *M.* **16**, 909, 910; H., Pollak, *B.* **36**, 3713). — Prismen (aus Alkohol). F: 202—206° (H.), 208—210° (Per.). Sehr leicht löslich

IV. V.

in heißem Aceton, leicht in heißem Chloroform, löslich in heißer Essigsäure, ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, Toluol und kaltem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (Per.); löslich in wäßr. Alkalien (H.). — Bei vorsichtigem Erhitzen im Stickstoffstrom entsteht in kleiner Menge ein gelbes Sublimat, dann tritt Zersetzung ein (Per.). Bei Zusatz von Brom zur Lösung in Chloroform entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung eine braune Fällung (Per.). Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade entsteht eine blaue Färbung, die in Grün und darauf in Braungelb übergeht (Per., Rob., *Soc.* **95**, 391, 392). Wird durch Methyljodid und Kaliumhydroxyd (H.) oder durch Diazomethan (H., Pollak, *B.* **36**, 3714) in α-Anhydrotetramethylhämatoxylon-methyläther (s. u.) übergeführt. Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azofarbstoffen, die den entsprechenden des β-Naphthols ähneln (Per., Rob., *Soc.* **93**, 502; **95**, 391). — $KC_{20}H_{17}O_6$ (bei 100° getrocknet). Farblose Krystalle. Färbt sich an der Luft hellgrün; wird durch Wasser oder Essigsäure zersetzt (Per.).

5'.6'.3''.6''.7''-Pentamethoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan][3]), **α-Anhydrotetramethylhämatoxylon-methyläther** $C_{21}H_{20}O_6 = OC_{16}H_5(O \cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid und Kali auf Tetramethylhämatoxylon (Formel VI auf S. 221)

[1]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Cumaron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 54.
[3]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

(HERZIG, POLLAK, *B.* 36, 3714). Aus α-Anhydrotetramethylhämatoxylon (S. 225) bei der Einw. von Methyljodid und Kali (H., *M.* 16, 911) oder von Diazomethan (H., POL.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 168—170° (H., POL.). Sehr schwer löslich in Alkohol (H.).

5'.6'.6''.7''-Tetramethoxy-3''-acetoxy-[(benzo-1'.2': 2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan] [1]), **α-Anhydrotetramethylhämatoxylon-acetat** $C_{22}H_{20}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf α-Anhydrotetramethylhämatoxylon (S. 225) (HERZIG, *M.* 16, 912). Durch kurzes Kochen von Tetramethylhämatoxylon (Formel VI auf S. 221) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (PERKIN, *Soc.* 81, 1058, 1062; v. KOSTANECKI, ROST, *B.* 36, 2203; H., POLLAK, *B.* 36, 3714). — Weiße Nadeln (aus Alkohol), farblose Prismen (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 193—194° (PER.), 194° (H., POL.). Sehr schwer löslich in Alkohol (H.). — Beim Behandeln mit Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung entsteht 4''-Nitro-5'.6'.6''.7''-tetramethoxy-3''-acetoxy-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':4.5)-furan] (s. u.) (PER., ROBINSON, *Soc.* 95, 398).

CH₃·O; CH₃·O·; O·CH₃; CH₃·CO·O; O·CH₃

4''-Nitro-5'.6'.6''.7''-tetramethoxy-3''-acetoxy-[(benzo-1'.2': 2.3)-(naphtho-1''.2'': 4.5)-furan] [1]), **Nitro-α-anhydrotetramethylhämatoxylon-acetat** $C_{22}H_{19}O_9N$, Formel I. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 10 g α-Anhydrotetramethylhämatoxylon-acetat in 200 ccm Eisessig mit 15 ccm Salpetersäure (D: 1,42), verdünnt mit 15 ccm Eisessig (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 95, 398). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 215°. Leicht löslich in heißer Essigsäure und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Die olivgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser braun. Durch Kochen der alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Hinzufügen von wäßr. Natriumnitritlösung entsteht Tetramethoxy-α-brasanchinon (Formel II) (Syst. No. 2569).

I. CH₃·O; CH₃·O·; O₂N·; O; O·CH₃; CH₃·CO·O; O·CH₃

II. CH₃·O; CH₃·O·; O:; O; O·CH₃; O; O·CH₃

6. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_6$.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_6$.

1. ***2.3.6.7.9-Pentaoxy-9-phenyl-xanthen, 2.3.6.7-Tetraoxy-9-phenyl-xanthydrol*** $C_{19}H_{14}O_6$, Formel III.

Anhydroverbindung, **2.6.7-Trioxy-9-phenyl-fluoron** $C_{19}H_{12}O_5$, Formel IV, s. Syst. No. 2560.

III. HO·; HO·; C(C₆H₅)(OH); O; ·OH; ·OH

IV. HO·; HO·; C(C₆H₅); O; ·OH; :O

2. ***3.4.5.6.9-Pentaoxy-9-phenyl-xanthen, 3.4.5.6-Tetraoxy-9-phenyl-xanthydrol*** $C_{19}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. Als Derivat hiervon ist vielleicht Pyrogallolbenzein $C_{38}H_{24}O_{11}$ (Bd. VI, S. 1080) anzusehen.

C(C₆H₅)(OH); HO·; O; ·OH; HO; OH

3. ***2.3.6.7-Tetraoxy-9-[2-oxy-phenyl]-xanthen*** $C_{19}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel.

·OH; CH; HO·; HO·; O; ·OH; ·OH

2.3.6.7-Tetraacetoxy-9-[2-acetoxy-phenyl]-xanthen $C_{29}H_{24}O_{11}$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\overset{CH(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{O}>C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.*

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Man kondensiert 5-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54) mit Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) in Gegenwart von Schwefelsäure und kocht den dabei entstehenden Fluoronfarbstoff ca. 3 Stunden mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2881). Entsteht auch durch gleichzeitige Reduktion und Acetylierung von 2.6.7-Trioxy-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron (Syst. No. 2568) (H.). — Weißes Krystallpulver. F: 196°. Ziemlich löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.3.6.7-Tetraacetoxy-9-[3-brom-2-acetoxy-phenyl]-xanthen $C_{29}H_{23}O_{11}Br$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2 < \frac{CH(C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)}{O} > C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert 3.5-Dibrom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 55) mit Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) in Gegenwart von Schwefelsäure und kocht den entstehenden Fluoronfarbstoff ca. 3 Stunden mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (H., *B.* **38**, 2882). — F: 210°.

2. 3.6.9-Trioxy-1.8-dimethyl-9-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-xanthen, 3.6-Dioxy-1.8-dimethyl-9-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-xanthydrol $C_{22}H_{20}O_6$, Formel I.

Anhydroverbindung, Orcinaurin $C_{22}H_{18}O_5$, Formel II, s. Syst. No. 2560.

7. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_6$.

Pentaoxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_6$.

1. ***2.5.7-Trioxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-[1.2-chromen]*** [1], ***5.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-benzopyranol-(2)*** $C_{21}H_{16}O_6$, Formel III.

2.5.7-Trioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-[1.2-chromen] [1], **5.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyranol-(2)** $C_{23}H_{20}O_6$, Formel IV, vielleicht auch **γ-Oxo-γ-phenyl-α-[3.5-dimethoxy-phenyl]-α-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen** (vgl. Bd. I, S. 37, 38), Formel V. Ist als Pseudobase der unten aufgeführten 5.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze anzusehen.

Verbindung $C_{23}H_{20}O_6$, vielleicht $C_{23}H_{18}O_5 + H_2O$. Zur Formulierung vgl. die Angaben bei 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2), S. 162. *B.* Man löst 5.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Alkohol und versetzt die siedende Lösung mit überschüssigem Natriumacetat (BÜLOW, RIESS, *B.* **36**, 3609). — Braunrote Nadeln. F: 215—220°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und verd. Alkalien.

5.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 5.7-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{23}H_{19}O_5]Ac$. — Chlorid $[C_{23}H_{19}O_5]Cl$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 9,9 g 3.5-Dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 435) und 5,7 g Phloroglucin in 50 ccm Eisessig (B., R., *B.* **36**, 3609). Ziegelrote Nadeln mit $2H_2O$

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

(aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 205°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber, in verd. Alkalien mit braunroter Farbe. — Pikrat $[C_{23}H_{19}O_5]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Zinnoberrote Nadeln; F: 205° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (B., R.).

2. ***2.7.8-Trioxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-[1.2-chromen]*** [1], ***7.8-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dioxy-phenyl]-benzopyranol-(2)*** $C_{21}H_{16}O_6$, Formel I.

2.7.8-Trioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-[1.2-chromen] [1], **7.8-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyranol-(2)** $C_{23}H_{20}O_6$, Formel II, vielleicht

I. II. III.

auch **γ-Oxo-γ-phenyl-α-[3.5-dimethoxy-phenyl]-α-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-propylen** (vgl. Bd. I, S. 37, 38), Formel III. Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen vgl. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2), S. 162.

Anhydro-[7.8-dioxy-2-phenyl-4-(3.5-dimethoxy-phenyl)-benzopyranol-(2)] $C_{23}H_{18}O_5$. *B.* Aus 7.8-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) und Natriumacetat in siedendem Alkohol (Bülow, Riess, *B.* **36**, 3608). — Blauschwarze Nadeln. Schmilzt zwischen 225° und 230°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform mit tiefblauer Farbe, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Wasser und verd. Natronlauge.

7.8-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{23}H_{19}O_5]Ac$. — Chlorid $[C_{23}H_{19}O_5]Cl + H_2O$. *B.* Durch 5-stündiges Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von 14,2 g 3.5-Dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 435) und 6,3 g Pyrogallol in 40,0 g Eisessig (B., R., *B.* **36**, 3607). Rotbraune Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Verliert an der Luft einen Teil der Salzsäure. Löst sich in Pyridin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe ohne Fluorescenz. — Pikrat $[C_{23}H_{19}O_5]O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln. F: 215—218° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther; wird durch Wasser zerlegt (B., R.).

8. Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_6$.

2.3.10.12.13-Pentaoxy-cöroxen [2], **2.3.12.13-Tetraoxy-cöroxenol, Cörulin** $C_{20}H_{12}O_6$, Formel IV, ist desmotrop mit 2.3.12.13-Tetraoxy-10-oxo-cöroxan, 2.3.12.13-Tetraoxy-cöroxon, Formel V, Syst. No. 2568.

Cörulinpentaacetat $C_{30}H_{22}O_{11} = OC_{20}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$. Zur Konstitution vgl. Orndorff, Brewer, *Am.* **26**, 143, 144. — *B.* Beim Erhitzen von Cörulein (Syst. No. 2568) mit Zink-

IV. V.

staub und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (Buchka, *A.* **209**, 258, 275; O., Br.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (O., Br.). Ziem-

[1]) Bezifferung der vom Namen „1.2-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

[2]) Zur Bezifferung des Cöroxens vgl. S. 89.

lich schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Alkohol, Chloroform und Benzol (Bü.). Die Lösungen in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigsäure fluorescieren grünlichgelb (O., Br.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (Bü.). — Beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und Eisessig auf 65—70° entsteht Cörulein-triacetat (Syst. No. 2568) (Bü.).

F. Hexaoxy-Verbindungen.

1. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_7$.

Cyclo-Form der Heptosen $C_7H_{14}O_7$. Die Heptosen $C_7H_{14}O_7$ sind nach der Systematik dieses Handbuches (vgl. Bd. I, S. 37—38) gemäß ihren acyclischen Formeln $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CHO$ bezw. $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ Bd. I, S. 934—936 eingeordnet.

Methylglykoheptosid s. Bd. I, S. 934.

Hexaacetylglykoheptosen s. Bd. II, S. 165.

Glykoheptosehexanitrat s. Bd. I, S. 934.

2. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_7$.

Vitexin $C_{15}H_{14}O_7$, vielleicht Formel I oder II, s. Syst. No. 4865.

I. (OH) $HO\cdot C_6H_2<$ $CH(OH)\cdot CH\cdot OH$ / O — $C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$

II. $HO\cdot HC$—$C(OH)$=C—CO—$CH\cdot OH$ / $HO\cdot HC$—CH=C—O—CH—$C_6H_4\cdot OH$

3. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_7$.

Hexaoxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_7$.

1. ***2.5.7- oder 4.5.7-Trioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-chromen***[1], ***5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_7$, Formel III oder IV, vielleicht auch *α-Oxo-α-[2.3.4-trioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-β-butylen*, Formel V (vgl. Bd. I, S. 37, 38). Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158) und bei Anhydro-[4-methyl-2-(4-oxy-phenyl)-benzopyranol], S. 165.

III. (HO) $HO\cdot C_6H_2<$ $C(CH_3)$=CH / O — $C(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$

IV. (HO) $HO\cdot C_6H_2<$ $C(CH_3)(OH)\cdot CH$ / O — $C\cdot C_6H_2(OH)_3$

V. $(HO)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$

Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-(2.3.4-trioxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{16}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}C(:CH_2)\cdot CH\\ O——C\cdot C_6H_2(OH)_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope chinoide Formen. *B.* Man löst 1 g 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (S. 230) in der Kälte in wenig verd. Ammoniak, fügt 2 l siedendes Wasser hinzu und versetzt die siedende Lösung nach und nach mit einem Überschuß heißer Essigsäure (Bülow, Schmid, *B.* **39**, 2032). — Dunkelbraunrote Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Schmilzt nicht bis 300°. Löslich in Alkohol und Pyridin, schwer löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in Benzol und Äther; leicht löslich in verd. Ätzalkalien und Ammoniak.

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid, 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid $[C_{16}H_{13}O_6]Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150—180° (B., SCH., *B.* **39**, 2032). Fleischrote Krystalle mit $1H_2O$. F: 288°. Löslich in Pyridin, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig; sonst unlöslich. In verd. Ätzalkalien und Ammoniak mit dunkelroter Farbe leicht löslich.

Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol]

$$C_{19}H_{18}O_6 = (HO)_2C_6H_2\begin{matrix}\diagup C(:CH_2)\cdot CH \\ \diagdown O\text{———}\overset{\|}{C}\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3\end{matrix}$$

bezw. desmotrope chinoide Formen. *B.* Man löst 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure in siedendem Wasser und gibt siedende Natriumacetatlösung hinzu (B., SCH., *B.* **39**, 2030). — Braunrote Nadeln mit $1H_2O$. Erweicht bei 140—145° zu einer zähen Masse. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Pyridin, schwer in Benzol, unlöslich in Äther; kaum löslich in Wasser. Schwer löslich in verd. Natronlauge mit roter Farbe.

5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{19}O_6]Ac$. — Chlorid $[C_{19}H_{19}O_6]Cl$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) und [2.3.4-Trimethoxy-benzoyl]-aceton (Bd. VIII, S. 492) in Eisessig (BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 2029). Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol + wenig konz. Salzsäure). F: 218—219° (Zers.). Leicht löslich in heißem salzsäurehaltigem Alkohol, in Eisessig und Pyridin, schwer in salzsäurehaltigem Wasser. Die Lösung in Pyridin ist braunrot. In konz. Schwefelsäure löslich unter Salzsäureabspaltung; die Lösung fluoresciert nicht. — Sulfate. $[C_{19}H_{19}O_6]O\cdot SO_3H$. *B.* Durch zweimaliges Umkrystallisieren des Chlorids aus 10% Schwefelsäure enthaltendem Alkohol (B., SCH.). Orangegelbe Nadeln mit 1 Mol. Alkohol, die bei längerem Erhitzen auf 100° alkoholfrei werden. F: 216—217°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser unter Dissoziation; löslich in heißen verdünnten Säuren. — $[C_{19}H_{19}O_6]O\cdot SO_3H + H_2SO_4$. *B.* Durch Umkrystallisieren des Chlorids aus 25%iger alkoholischer Schwefelsäure (B., SCH.). Orangefarbene Nädelchen. F: 155—156°. Hygroskopisch. — Pikrat. $[C_{19}H_{19}O_6]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangefarbene Nadeln (aus pikrinsäurehaltigem Alkohol). Färbt sich von 100° an rot, ist bei 195° fast schwarz und schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Eisessig, Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, Benzol.

Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol]-monoxim $C_{19}H_{19}O_6N = OC_{16}H_8(OH)(O\cdot CH_3)_3{:}N\cdot OH$. *B.* Man erhitzt 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in Alkohol (B., SCH., *B.* **39**, 2031). — Gelbliche sechsseitige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 132—136°.

Anhydro-[5.7-dioxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol]-bis-phenylhydrazon $C_{31}H_{30}O_4N_4 = OC_{16}H_9(O\cdot CH_3)_3({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol (B., SCH., *B.* **39**, 2031). — Schwach gefärbte Blättchen (aus wenig siedendem Alkohol). F: 113—114°.

2. ***2.7.8- oder 4.7.8-Trioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-chromen*** [1], ***7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyranol*** $C_{16}H_{14}O_7$, Formel I oder II, vielleicht auch ***α-Oxo-α.γ-bis-[2.3.4-trioxy-phenyl]-β-butylen***,

I. HO·C_6H_2(HO)<C(CH₃)=CH, O—C(OH)·C_6H_2(OH)₂·OH — II. HO·C_6H_2(HO)<C(CH₃)(OH)—CH=, O—C·C_6H_2(OH)₂·OH

Formel III (vgl. Bd. I, S. 37, 38). — Zur Formulierung der im folgenden behandelten Verbindungen s. S. 116, sowie die Angaben bei 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (S. 158) und bei Anhydro-[4-methyl-2-(4-oxy-phenyl)-benzopyranol], S. 165.

III. $(HO)_3C_6H_2\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$

Anhydro-[7.8-dioxy-4-methyl-2-(2.3.4-trioxy-phenyl)-benzopyranol], Gallacetein $C_{16}H_{12}O_6$. *B.* Gallacetein bezw. sein salzsaures Salz entsteht beim Erhitzen von Gallacetophenon (Bd. VIII, S. 393) mit Zinkchlorid und Eisessig (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 545; RASIŃSKI, *J. pr.* [2] **26**, 53; vgl. BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 851). Man erhitzt

[1]) Bezifferung der von den Namen „1.2-Chromen" und „1.4-Chromen" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 60.

7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150—180°, löst das entstandene 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid kalt in wenig Ammoniak, verdünnt mit siedendem Wasser und säuert sofort mit heißer Essigsäure an (B., SCH., *B.* **39**, 856). — Braune Nadeln mit 1 H_2O. Erweicht von etwa 210° an. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform; die violettroten ätzalkalischen und ammoniakalischen Lösungen färben sich unter Zersetzung bald schmutzigbraun (B., SCH.).

7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid, 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid, salzsaures Gallacetein $[C_{16}H_{13}O_6]Cl + H_2O$. Braune Nadeln mit schwach grünem Oberflächenschimmer. Schmilzt bei 280°, zersetzt sich aber schon vorher stark. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Eisessig (B., SCH., *B.* **39**, 855).

Anhydro-[7.8-dioxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{19}H_{18}O_6$. *B.* Man löst 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. u.) unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure in siedendem Wasser und setzt heiße Natriumacetatlösung hinzu (B., SCH., *B.* **39**, 854). — Blauschwarze, zu Büscheln vereinigte Stäbchen (aus Alkohol). F: 183—185°. In Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe, am leichtesten in Eisessig mit braunroter Farbe.

7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumsalze, 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumsalze $[C_{19}H_{19}O_6]Ac$. — Chlorid $[C_{19}H_{19}O_6]Cl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) und 2.3.4-Trimethoxy-benzoylaceton (Bd. VIII, S. 492) in Eisessig (B., SCH., *B.* **39**, 853). Granatrote Prismen (aus heißem, einige Tropfen Salzsäure enthaltendem Alkohol). F: 200—202° (Zers.). Löslich in Wasser und Eisessig mit roter Farbe unter partieller Dissoziation, etwas schwerer löslich in Alkohol; die Lösung in Pyridin ist violett; unlöslich in Äther, Benzol. — Sulfat $[C_{19}H_{19}O_6]O\cdot SO_3H$. Rote Nadelsterne (aus 10% konz. Schwefelsäure enthaltendem Alkohol). Sintert bei 115°, schmilzt bei 124° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol. — Pikrat $[C_{19}H_{19}O_6]O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Zinnoberrote Nadelbüschel. F: 215° (Zers.). In Pyridin mit braunroter Farbe löslich, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, kaum löslich in Wasser, Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin.

Anhydro-[7.8-diacetoxy-4-methyl-2-(2.3.4-trimethoxy-phenyl)-benzopyranol] $C_{23}H_{22}O_8 = OC_{16}H_7(O\cdot CH_3)_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge durch ½-stündiges Kochen von 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyryliumchlorid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (B., SCH., *B.* **39**, 855). — Eosinrote Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt unscharf. Löslich in Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

3. *3.4.7.8.5′.6′-Hexaoxy-[indeno-2′.1′:3.4-chromen]-dihydrid-(3.4)*[1]) $C_{16}H_{14}O_7$, Formel I.

4.5′-Dioxy-3.7.8.6′-tetramethoxy-[indeno-2′.1′:3.4-chromen]-dihydrid-(3.4)[1]), **Tetramethyldihydrohämateinol** $C_{20}H_{22}O_7$, Formel II. *B.* Man erwärmt Hämatein-tetramethyläther (Syst. No. 2568) mit verd. Kalilauge und gießt die entstehende Lösung in kalte verdünnte Essigsäure (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1142). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Beim Kochen in Eisessig entsteht Hämatein-tetramethyläther.

4-Oxy-3.7.8.5′.6′-pentamethoxy-[indeno-2′.1′:3.4-chromen]-dihydrid-(3.4)[1]), **Pentamethyldihydrohämateinol** $C_{21}H_{24}O_7$, Formel III. *B.* Bei der Methylierung von

I. II. III.

Hämatein (Formel I auf S. 221) durch Dimethylsulfat und Kalilauge, neben Hämatein-tetramethyläther (Syst. No. 2568); man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus kaltem

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

Essigester oder siedendem Petroläther, in welchen Pentamethyldihydrohämateinol leichter löslich ist als Hämatein-tetramethyläther (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1140, 1143). — Gelbliche vierseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer in Petroläther. Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, Eingießen der Lösung in Wasser und Lösen des erhaltenen Niederschlags in heiße wäßrig-alkoholische Salzsäure entsteht 7.8.5'.6'-Tetramethoxy-indeno-2'.1':3.4-benzopyryliumchlorid (S. 223).

4. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_7$.

3.4.1'.4'.6'.7'-Hexaoxy-brasan[1]) $C_{16}H_{10}O_7$, Formel I.

3.4.6'.7'-Tetramethoxy-1'.4'-diacetoxy-brasan[1]) $C_{24}H_{22}O_9$, Formel II. *B.* Durch Behandeln von 3.4.6'.7'-Tetramethoxy-brasanchinon (Syst. No. 2569) mit Zinkstaub, Eisessig

I. [Strukturformel: HO, HO, HO, HO, O, OH, OH]   II. [Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot O$, $CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, O, $O\cdot CH_3$, $CH_3\cdot CO\cdot O$, $O\cdot CH_3$]

und Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, ROST, *B.* **36**, 2205). — Weiße Nadeln (aus Eisessig-Alkohol). F: 234°.

5. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_7$.

2.3.6.7-Tetraoxy-9-oxyphenyl-xanthydrol $C_{19}H_{14}O_7$, Formel III.

Anhydroverbindung, 2.6.7-Trioxy-9-oxyphenyl-fluoron $C_{19}H_{12}O_6$, Formel IV, s. Syst. No. 2568.

III. [Strukturformel: HO, HO, $C(C_6H_4\cdot OH)(OH)$, O, OH, OH]   IV. [Strukturformel: HO, HO, $C(C_6H_4\cdot OH)$, O, OH, :O]

G. Heptaoxy-Verbindungen.

1. Heptaoxy-Verbindung $C_nH_{2n}O_8$.

Cyclo-Form der Octosen $C_8H_{16}O_8$. Die Octosen $C_8H_{16}O_8$ sind nach der Systematik dieses Handbuches (vgl. Bd. I, S. 37—38) gemäß ihrer acyclischen Formel $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_6\cdot CHO$ Bd. I, S. 937 eingeordnet.

2. Heptaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_8$.

2.3.6.7.9-Pentaoxy-9-[2.4-dioxy-phenyl]-xanthen, 2.3.6.7-Tetraoxy-9-[2.4-dioxy-phenyl]-xanthydrol $C_{19}H_{14}O_8$, Formel V.

Anhydroverbindung, 2.6.7-Trioxy-9-[2.4-dioxy-phenyl]-fluoron $C_{19}H_{12}O_7$, Formel VI, s. Syst. No. 2569.

V. [Strukturformel: HO, HO, $C[C_6H_3(OH)_2](OH)$, O, OH, OH]   VI. [Strukturformel: HO, HO, $C[C_6H_3(OH)_2]$, O, OH, :O]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Brasan" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 84.

3. Heptaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_8$.

2.3.5-Trioxy-2.3.4.5-tetrakis-[4-oxy-phenyl]-furantetrahydrid $C_{28}H_{24}O_8$ =
$$\begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot HC\text{---}C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH \\ (HO\cdot C_6H_4)(HO)C\cdot O\cdot C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH \end{array}.$$

2-Oxy-3.5-dimethoxy-2.3.4.5-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-furantetrahydrid $C_{34}H_{36}O_8$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\text{---}C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)(CH_3\cdot O)C\cdot O\cdot C(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{array}$. Eine Verbindung, der vermutungsweise diese Formel zugeschrieben wurde, s. Bd. VIII, S. 423. Nach BERGMANN, WEIL, *B.* **63** [1930], 1912; MADELUNG, OBERWEGNER, *A.* **490** [1931], 216 ist dieser Verbindung die Formel $\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot O\cdot C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)(CH_3\cdot O)C\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{array}$ zu erteilen.

H. Oktaoxy-Verbindungen.

Cyclo-Form der Nonosen $C_9H_{18}O_9$. Die Nonosen $C_9H_{18}O_9$ sind nach der Systematik dieses Handbuches (vgl. Bd. I, S. 37—38) gemäß ihrer acyclischen Formel $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_7\cdot CHO$ Bd. I, S. 938 eingeordnet.

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. γ-Oxo-propylenoxyd, α.β-Oxido-propionaldehyd, Epoxypropanal[1]) (Epihydrinaldehyd) $C_3H_4O_2 = H_2C\underset{O}{<>}CH\cdot CHO$.

γ.γ-Diäthoxy-propylenoxyd, α.β-Oxido-propionaldehyd-diäthylacetal (Epihydrinaldehyd-diäthylacetal) $C_7H_{14}O_3 = H_2C\underset{O}{<>}CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Destillieren von α-Chlor-β-oxy-propionaldehyddiäthylacetal (Bd. I, S. 821) über fein gepulvertem Kaliumhydroxyd unter vermindertem Druck (WOHL, *B.* **31**, 1799). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 165°. Fast unlöslich in Wasser. Wird von verd. Säuren leicht unter Abspaltung von Alkohol (und Anlagerung von Wasser?) gelöst.

2. Butanolid-(4.1), Butyrolacton $C_4H_6O_2 = \begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* s. bei γ-Oxy-buttersäure, Bd. III, S. 311. Aus γ-Oxy-buttersäure entsteht Butyrolacton langsam bei gewöhnlicher Temperatur, großenteils beim Erwärmen der Säure auf dem Wasserbade, vollständig bei der Destillation (FITTIG, CHANLAROW, *A.* **226**, 331, 332). Geschwindigkeit der Bildung aus γ-Oxy-buttersäure in Gegenwart von Mineralsäuren und Essigsäure: HENRY, *Ph. Ch.* **10**, 96, 111; KAILAN, *Ph. Ch.* **94** [1920], 111. — Flüssig. Erstarrt bei —42° (H., *Ph. Ch.* **10**, 97). Kp_{760}: 206° (korr.) (SAIZEW, *J. pr.* [2] **25**, 64); Kp_{758}: 204° (H., *Ph. Ch.* **10**, 97). Mit Wasserdampf flüchtig (F., CH.). D_0^0: 1,1441; D_0^{16}: 1,1286 (SAI., *J. pr.* [2] **25**, 64). Ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar; wird aus der nicht zu verdünnten wäßrigen Lösung durch Kaliumcarbonat als Öl abgeschieden (F., CH.); leicht löslich in Alkohol und Äther (SAI., *A.* **171**, 266). Ausdehnungskoeffizient: SAI., *J. pr.* [2] **25**, 64. — Butyrolacton wird von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie von Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydiert (SAI., *A.* **171**, 279). Reduziert Silberlösung unter Bildung von Bernsteinsäure und anderen Produkten (SAI., *A.* **171**, 282). Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoff in der Kälte γ-Jod-buttersäure (Bd. II, S. 286), mit Bromwasserstoff bei 100° im Druckrohr γ-Brom-buttersäure (Bd. II, S. 283) (H., *C. r.* **102**, 269). Einw. von Phosphorpentachlorid auf Butyrolacton: SAI., *A.* **171**, 286. Butyrolacton geht beim Kochen mit Wasser zum Teil in γ-Oxy-buttersäure über; liefert langsam beim Kochen mit Alkalicarbonatlösung, schneller beim Kochen mit Barytwasser die entsprechenden Salze der γ-Oxy-buttersäure (F., CH.). Durch Kochen von Butyrolacton mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Zersetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure erhält man Dibutolacton $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \quad OC\cdot O\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot O\cdot C═══C—CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2740) und γ-Äthoxy-buttersäure (Bd. III, S. 311) (F., STRÖM, *A.* **267**, 192, 200). Butyrolacton läßt sich durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid nach der GRIGNARDschen Methode in α.α-Dimethyl-tetramethylenglykol (Bd. I, S. 486) überführen (H., *C. r.* **143**, 1221).

γ.γ-Dichlor-butyrolacton $C_4H_4O_2Cl_2 = \begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ Cl_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. Vgl. hierzu Bernsteinsäurechlorid $ClOC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$, Bd. II, S. 613.

α.β.β-Tribrom-butyrolacton $C_4H_3O_2Br_3 = \begin{matrix} Br_2C—CHBr \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Stehen von β-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 251) mit 1 Mol.-Gew. Brom (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 212). — Prismen (aus Alkohol). F: 63—64°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

3. Oxo-Verbindungen $C_5H_8O_2$.

1. ***Pentanolid-(5.1), δ-Valerolacton*** $C_5H_8O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C—O—CO \end{matrix}$. *B.* s. bei δ-Oxy-n-valeriansäure, Bd. III, S. 323. — Farbloses Öl. Reagiert neutral (Fichter, Beisswenger, *B.* **36**, 1200). Kp: 218—220° (Cloves, *A.* **319**, 367); Kp_{13-14}: 113—114° (Fi., B.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Willstätter, Kahn, *B.* **37**, 1857), leicht in Alkohol und Äther (Funk, *B.* **26**, 2575). — Polymerisiert sich nach kurzer Zeit (Fi., B.). Gibt beim Behandeln mit Bariumhydroxyd das Bariumsalz der δ-Oxy-n-valeriansäure (Fu.). — Geht durch Addition von Bromwasserstoff in δ-Brom-n-valeriansäure (Bd. II, S. 303) über (Cl.).

Polymeres δ-Valerolacton $(C_5H_8O_2)_x$. *B.* Aus dem monomeren δ-Valerolacton beim Stehen (Fichter, Beisswenger, *B.* **36**, 1200). Aus roher δ-Oxy-n-valeriansäure (Bd. III, S. 323) durch Destillation im Vakuum, neben dem monomeren Lacton (Fi., B.). — Warzenförmige Krystallaggregate (aus Äther + Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 47—48°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, Petroläther. Wird von Alkalien nur schwer angegriffen und gibt dabei die Salze der δ-Oxy-valeriansäure.

γ-Jod-δ-valerolacton $C_5H_7O_2I$ = $\begin{matrix} IHC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C—O—CO \end{matrix}$. *B.* Beim Zufügen einer Jodjodkalium-Lösung zu einer Lösung von Allylessigsäure (Bd. II, S. 425) in Natriumdicarbonatlösung (Bougault, *A. ch.* [8] **14**, 157, 175). — Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt.

2. ***Pentanolid-(4.1), γ-Methyl-butyrolacton, γ-Valerolacton*** $C_5H_8O_2$ = $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *Vorkommen, Bildung und Darstellung* s. bei γ-Oxy-n-valeriansäure, Bd. III, S. 322. γ-Oxy-n-valeriansäure geht in wäßr. Lösung allmählich zum Teil in γ-Valerolacton über (Henry, *Ph. Ch.* **10**, 116). Geschwindigkeit der Bildung von γ-Valerolacton aus γ-Oxy-n-valeriansäure in Gegenwart von Mineralsäuren: He., *Ph. Ch.* **10**, 96, 111; Kailan, *Ph. Ch.* **94** [1920], 111.

Flüssigkeit. Erstarrt bei —31° (He., *Ph. Ch.* **10**, 97). Kp: 207—208° (korr.) (Fittig, Messerschmidt, *A.* **208**, 97); Kp_{755}: 206° (He., *Ph. Ch.* **10**, 97); Kp_{13}: 83—84° (Leuchs, Möbis, *B.* **42**, 1238); Kp_{10}: 85° (Semmler, *B.* **39**, 2853). D^0: 1,072 (Fi., Wolff, *A.* **208**, 107); D_4^0: 1,0716; D_4^{18}: 1,0570 (Marburg, *A.* **294**, 130); $D_4^{16,9}$: 1,05474; $D_4^{22,4}$: 1,05044 (Anderlini, *G.* **25** II, 165—172). Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis zu einer völlig neutral reagierenden Flüssigkeit (Fi., Me.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt (Fi., Wolff). $n_\alpha^{16,9}$: 1,43215; $n_D^{16,9}$: 1,43617; $n_\gamma^{16,9}$: 1,44594; $n_\alpha^{22,4}$: 1,43099; $n_D^{22,4}$: 1,43312; $n_\gamma^{22,4}$: 1,44291 (And.); elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **8**, 335.

Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure etwas Bernsteinsäure (Fi., Me.). Liefert bei Behandlung mit Natrium in sied. absolut-alkohol. Lösung α.δ-Dioxy-pentan (Bd. I, S. 480), neben γ-Oxy-n-valeriansäure (Se.). Beim Erhitzen von γ-Valerolacton mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Druckrohr auf 220—250° erhält man n-Valeriansäure (Bd. II, S. 299) (Rühlmann, Fi., *A.* **226**, 346). Durch Erwärmen von γ-Valerolacton mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Zersetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure erhält man Divalolacton $\begin{matrix} H_2C—CH_2 \quad OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot C═══C—CH_2 \end{matrix}$ (Syst No. 2740) (Fi., *A.* **256**, 59; Fi., Rasch, *A.* **256**, 126). γ-Valerolacton gibt bei Behandlung mit Chlorwasserstoff und absol. Alkohol γ-Chlor-n-valeriansäure-äthylester (Bd. II, S. 302) (Noyes, Cox, *Am. Soc.* **25**, 1094). Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure γ-Brom-n-valeriansäure (Bd. II, S. 302) (Emmert, *B.* **40**, 914). Geht beim Kochen mit Wasser zum Teil — bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes — in γ-Oxy-n-valeriansäure über (Rü., Fi.). Liefert beim Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser die entsprechenden Salze der γ-Oxy-n-valeriansäure (Fi., Me.). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° (Neugebauer, *A.* **227**, 104) oder mit wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Fi., Rasch, *A.* **256**, 147, 150) γ-Oxy-n-valeriansäure-amid (Bd. III, S. 323). Gibt mit Hydrazinhydrat im Wasserbade γ-Oxy-n-valeriansäure-hydrazid (Bd. III, S. 323) (Blaise, Luttringer, *C. r.* **140**, 792). Reagiert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von γ-Phenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 557); Toluol ergibt analog γ-Tolyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 565) (Eijkman, *C.* **1904**, I, 1416). Bei 3—5-stündigem Erhitzen von γ-Valerolacton mit Kaliumcyanid im geschlossenen Rohr auf 280—290° erhält man γ-Cyan-n-valeriansäure (Bd. II, S. 656) (W. Wislicenus, *A.* **233**, 113). Durch Erwärmen von γ-Valerolacton mit Bernsteinsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat auf dem Wasserbade erhält man nach geeigneter Ver-

arbeitung des Reaktionsproduktes Valactenpropionsäure $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2573) und etwas Valactenbernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2\;\; H_2C\text{——}CO \\ CH_3\cdot HC\cdot O\cdot C\text{===}C\cdot CO\cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2761), neben Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 894) und wenig einer bei 155° schmelzenden neutralen Verbindung (FI., SALOMON, WERNHER, *A.* **331**, 191). γ-Valerolacton liefert bei 10-stündigem Erwärmen mit $1^1/_2$ Tln. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad γ-Oxy-n-valeriansäure-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 325) (W. WI., *B.* **20**, 402).

γ-Chlor-γ-methyl-butyrolacton, γ-Chlor-γ-valerolacton $C_5H_7O_2Cl$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CCl\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man versetzt Lävulinsäure mit Acetylchlorid und mäßigt die nach einiger Zeit eintretende heftige Reaktion durch Kühlen (BREDT, *A.* **256**, 334). Entsteht ferner beim Einleiten von Chlorwasserstoff in auf 0° abgekühltes γ-Methyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (α-Angelicalacton) (S. 252) (WOLFF, *A.* **229**, 271). — Bleibt bei —17° flüssig; siedet unter 10 mm Druck unter teilweiser Zersetzung bei 80—82° (W.). — Zerfällt bei der Destillation, sogar noch unter einem Druck von 300—360 mm, in Chlorwasserstoff und γ-Methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (β-Angelicalacton) $\begin{matrix} HC\text{===}CH \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (S. 253) (W.). Zersetzt sich mit Wasser heftig in Chlorwasserstoff und Lävulinsäure (W.). Die Lösung von γ-Chlor-γ-valerolacton in Schwefelkohlenstoff entwickelt mit 4 At.-Gew. Brom sofort Bromwasserstoff und liefert ein Öl, das mit Wasser sofort $\beta.\delta$-Dibrom-lävulinsäure (Bd. III, S. 677) und wenig β-Brom-lävulinsäure (Bd. III, S. 676) liefert (W.).

γ-Chlormethyl-butyrolacton, δ-Chlor-γ-valerolacton $C_5H_7O_2Cl$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl \end{matrix}$. *B.* Man kocht δ-Chlor-γ-valerolacton-α-carbonsäureäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit konz. Salzsäure (D: 1,19), erhitzt die erhaltene sirupöse δ-Chlor-γ-valerolacton-α-carbonsäure unter stark vermindertem Druck auf ca. 140° und destilliert schließlich unter 12 mm Druck (LEUCHS, SPLETTSTÖSSER, *B.* **40**, 303). — Fast geruchloses Öl. Kp_{12}: 132—135°; D^{18}: 1,625; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther, ziemlich schwer in Wasser (L., SP.). — Liefert beim Kochen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) γ-Valerolacton (LEUCHS, MÖBIS, *B.* **42**, 1228). Läßt sich durch Kochen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge und Zersetzung des entstandenen Natriumsalzes mit Salzsäure in δ-Oxy-γ-valerolacton (Syst. No. 2506) überführen (L., M.). Geht beim Erhitzen mit 25% Ammoniak im Druckrohr in 5-Oxy-piperidon-(2) (Syst. No. 3239) über (L., SP.). Gibt mit Natriummalonester in Alkohol je nach den Mengenverhältnissen [5-Oxo-tetrahydrofurfuryl]-malonsäure-diäthylester $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2621) oder Bis-[5-oxo-tetrahydrofurfuryl]-malonsäurediäthylester $\left[\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2- \end{matrix}\right]_2 C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 2898) (L., M.). Liefert bei 24-stündigem Kochen mit 3 Mol.-Gew. Kaliumcyanid in absol. Alkohol auf dem Wasserbade als Hauptprodukt $\gamma.\delta$-Dicyan-n-valeriansäure (Bd. II, S. 820), neben wenig (nicht rein isoliertem) δ-Cyan-γ-valerolacton, das durch Erwärmen mit Barytwasser und Zersetzung des entstandenen Bariumsalzes mit Schwefelsäure in γ-Valerolacton-δ-carbonsäure $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) übergeführt wurde (L., M.).

γ-Brommethyl-butyrolacton, δ-Brom-γ-valerolacton $C_5H_7O_2Br$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Br \end{matrix}$. *B.* Bei 2-stündigem Kochen von $\gamma.\delta$-Dibrom-n-valeriansäure (Bd. II, S. 303) mit Wasser (FITTIG, MESSERSCHMIDT, *A.* **208**, 102). Wird leichter rein erhalten durch Übergießen von $\gamma.\delta$-Dibrom-n-valeriansäure mit der Lösung von $^3/_4$ Mol.-Gew. wasserfreier Soda (FITTIG, URBAN, *A.* **268**, 61). — Erstarrt nicht im Kältegemisch (F., U.). Nicht destillierbar (F., M.). Reagiert neutral; schwer löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Pottasche gefällt (F., U.). — Geht beim Kochen mit Barytwasser in das Bariumsalz der $\gamma.\delta$-Dioxy-n-valeriansäure (Bd. III, S. 400) über (F., M.). Zerfällt bei 20-stündigem Sieden mit Wasser in Bromwasserstoff, δ-Oxy-γ-valerolacton (Syst. No. 2506) und Lävulinsäure (F., U.).

α-Brom-γ-chlormethyl-butyrolacton, δ-Chlor-α-brom-γ-valerolacton $C_5H_6O_2ClBr$ = BrHC——CH_2 / OC·O·CH·CH_2Cl. *B.* Durch Verseifen von δ-Chlor-α-brom-γ-valerolacton-α-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 2619) mit konz. Bromwasserstoffsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck auf 120—130° (LEUCHS, *B.* **38**, 1939). — Öl. Nicht in reinem Zustande erhalten. — Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 20° zwei stereoisomere 4-Oxy-pyrrolidin-carbonsäuren-(2) (Syst. No. 3323).

β.γ-Dibrom-γ-methyl-butyrolacton, β.γ-Dibrom-γ-valerolacton $C_5H_6O_2Br_2$ = H_2C——CHBr / OC·O·CBr·CH_3. *B.* Beim Vermischen der Schwefelkohlenstofflösungen von γ-Methyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (α-Angelicalacton) (S. 252) und 2 At.-Gew. Brom in einer Kältemischung (WOLFF, *A.* **229**, 264). — Äußerst hygroskopische Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 78—81°. — Zerfällt an feuchter Luft sofort in Bromwasserstoff und β-Brom-lävulinsäure (Bd. III, S. 676).

α.α-Dibrom-γ-brommethyl-butyrolacton, α.α.δ-Tribrom-γ-valerolacton $C_5H_5O_2Br_3$ = Br_2C——CH_2 / OC·O·CH·CH_2Br. *B.* Aus dem Dilacton der [β.γ-Dioxy-propyl]-malonsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2760) durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und 4,4 At.-Gew. Brom im Druckrohr auf 80—85° (LEUCHS, SPLETTSTÖSSER, *B.* **40**, 309). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 84—85°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

O———CO
HC·CH_2·CH
H_2C—O—CO

3. ***2-Methyl-butanolid-(4.1), α-Methyl-butyrolacton*** $C_5H_8O_2$ = H_2C——CH·CH_3 / H_2C·O·CO. *B.* s. bei γ-Oxy-α-methyl-buttersäure, Bd. III, S. 326. — Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —18° (MARBURG, *A.* **294**, 110). Kp_{750}: 201° (MA., *A.* **294**, 109); Kp: 200—202° (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 890), 202—203° (korr.) (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1193). D^{15}: 1,065 (FI., HE.); D_4^0: 1,0770; D_4^{17}: 1,0623; mischbar mit Alkohol und Äther (MA., *A.* **294**, 110). Löslich in $1^1/_2$—2 Tln. Wasser (FI., HE.). — Wird durch Chromsäure zu Brenzweinsäure (Bd. II, S. 636) oxydiert (FI., HE.). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Methyläthylessigsäure (Bd. II, S. 305) (FI., HE.). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein Reaktionsprodukt (γ-Chlor-α-methyl-butyrylchlorid), das mit Anilin unter Kühlung γ-Chlor-α-methyl-buttersäure-anilid (Bd. XII, S. 254) bildet (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 175). Bei 24-stündigem Stehen mit gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure entsteht Methyl-[β-brom-äthyl]-essigsäure (Bd. II, S. 307) (BE., HA., PE.). α-Methyl-butyrolacton gibt beim Kochen mit Basen die entsprechenden Salze der γ-Oxy-α-methyl-buttersäure (MA., *B.* **28**, 10; *A.* **294**, 110; FI., HE.). Mit Hydrazinhydrat entsteht γ-Oxy-α-methyl-buttersäure-hydrazid (Bd. III, S. 326) (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 890). Durch Erhitzen von α-Methyl-butyrolacton mit gepulvertem Kaliumcyanid im geschlossenen Rohr auf 270° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge erhält man α-Methyl-glutarsäure (Bd. II, S. 655) (BL., *Bl.* [3] **33**, 886, 890).

4. Oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Hexanolid-(5.1), δ-Methyl-δ-valerolacton, δ-Caprolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $H_2C·CH_2·CH_2$ / OC—O—CH·CH_3. *B.* s. bei δ-Oxy-n-capronsäure, Bd. III, S. 334. — Wasserhelles Öl. Erstarrt unterhalb 0° zu farblosen Nadeln, die bei 17—19° schmelzen; leicht löslich in Alkohol und Äther; ist mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer neutralen, allmählich aber sauer werdenden Lösung mischbar; wird aus der frischen wäßrigen Lösung durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden; zieht an der Luft Wasser an und geht dabei zum Teil in δ-Oxy-n-capronsäure über; selbst langes Stehen der wäßrigen Lösung oder Kochen derselben bewirken keine vollständige Umwandlung; beim Kochen mit Barytwasser oder wäßrigen kohlensauren Alkalien entstehen die entsprechenden Salze der δ-Oxy-n-capronsäure (FITTIG, WOLFF, *A.* **216**, 134).

2. ***2-Methyl-pentanolid-(5.1 oder 1.5), α oder γ-Methyl-δ-valerolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $H_2C·CH_2·CH·CH_3$ / H_2C—O—CO oder $H_2C·CH_2·CH·CH_3$ / OC—O—CH_2. *B.* Durch Reduktion von α-Methyl-glutarsäureanhydrid (Syst. No. 2475) mit Aluminiumamalgam in Äther (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1205). — Kp_{13-14}: 104—108°.

3. ***Hexanolid-(4.1), γ-Äthyl-butyrolacton, γ-Caprolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* s. bei γ-Oxy-n-capronsäure, Bd. III, S. 333. — Wasserhelle Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —18°; Kp: 220°; löslich in 5—6 Vol. Wasser von 0° (FITTIG, HJELT, *A.* **208**, 68). Bei 30—50° scheidet die wäßrige Lösung einen Teil des Lactons ab, sie wird aber oberhalb 80° wieder klar (FI., HJ.). Aus der wäßr. Lösung wird das Lacton durch festes Kaliumcarbonat wieder abgeschieden (FI., HJ.). Bei längerem Stehen der Lösung wandelt sich das Lacton in sehr geringer Menge in γ-Oxy-n-capronsäure um (HJ., *B.* **15**, 617). — γ-Caprolacton gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure Bernsteinsäure und Spuren von Oxalsäure (FI., HJ.). Wird durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor sehr schwer zu n-Capronsäure reduziert (KILIANI, KLEEMANN, *B.* **17**, 1301; KI., *B.* **18**, 643). Gibt beim Kochen mit Alkalien oder Erdalkalien die entsprechenden Salze der γ-Oxy-n-capronsäure (FI., HJ.). Entwickelt mit Natrium Wasserstoff (HJ.). Liefert beim Erwärmen mit absolut-alkoholischem Ammoniak auf 100° oder beim Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak γ-Oxy-n-capronsäure-amid (Bd. III, S. 333) (FI., DUBOIS, *A.* **256**, 152). Durch 3—4-stündiges Erwärmen von γ-Caprolacton mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbad und Zersetzung der erhaltenen Natriumverbindung in wäßriger Lösung mit Salzsäure bei 0° erhält man die Verbindung $\begin{array}{l}H_2C—CH_2 \quad OC\cdot O\cdot CH\cdot C_2H_5\\ C_2H_5\cdot HC\cdot O\cdot C{=\!=}C—CH_2\end{array}$ (Syst. No. 2740) (FI., DU., *A.* **256**, 136).

β-Jod-γ-äthyl-butyrolacton, β-Jod-γ-caprolacton $C_6H_9O_2I$ = $\begin{array}{l}H_2C—CHI\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Bei Zufügen von Jodjodkaliumlösung zu einer Lösung des Natriumsalzes der β-Propyliden-propionsäure (Bd. II, S. 435) bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 157, 167). — Gelbe, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Löslich in Alkohol und Äther.

4. ***α-Äthyl-butyrolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* s. bei γ-Oxy-α-äthyl-buttersäure, Bd. III, S. 337. — Aromatisch riechende farblose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —17°; Kp: 215°; flüchtig mit Wasserdampf; D^{16}: 1,0348; löslich bei 0° in 10—11 Vol. Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; die kaltgesättigte wäßrige Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird dann bei 80—90° wieder klar; wird aus der wäßrigen Lösung durch Pottasche abgeschieden; wandelt sich beim Kochen mit Wasser zum geringen Teil in γ-Oxy-α-äthyl-buttersäure um; liefert beim Kochen mit Bariumhydroxyd oder Calciumhydroxyd die entsprechenden Salze dieser Säure (FITTIG, CHANLAROW, *A.* **226**, 338).

5. ***β-Äthyl-butyrolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH\cdot C_2H_5\\ OC\cdot O\cdot CH_2\end{array}$. *B.* s. bei γ-Oxy-β-äthyl-buttersäure, Bd. III, S. 337. — Süßlich riechendes farbloses Öl. Kp: 218—219° (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1204).

6. ***2-Methyl-pentanolid-(2.5), γ.γ-Dimethyl-butyrolacton, Isocaprolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2\\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2\end{array}$ (vgl. auch No. 8). *B.* s. bei γ-Oxy-isocapronsäure, Bd. III, S. 335. — Wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Erstarrt bei 0° (FITTIG, BREDT, *A.* **200**, 260). F: 6° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 153), 7—8° (FI., BRE., *A.* **200**, 260), 10° (NOYES, *Am. Soc.* **23**, 395). Kp_{20}: 95° (BRAUN, *M.* **17**, 213); Kp: 200—202° (FRANKE, KOHN, *M.* **28**, 1009), 202—203° (BLAISE, *C. r.* **136**, 1464; *Bl.* [3] **29**, 1035), 203—204° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 153), 205° (DESFONTAINES, *C. r.* **134**, 294), 205—206° (PERKIN, *Soc.* **81**, 257), 205—207° (JONES, TATTERSALL, *Soc.* **85**, 1693), 206—207° (FI., BRE., *A.* **200**, 60, 259), 208—208,5° (NOYES, *Am. Soc.* **23**, 395). $D^{16,3}$: 1,01460; $D_4^{16,3}$: 1,01661 (ANDERLINI, *G.* **25** II, 165—172). Löst sich bei 0° in 2 Vol. Wasser; die Lösung wird beim Erwärmen auf 30—40° trübe, oberhalb 80° aber wieder klar (FI., BRE., *A.* **208**, 56). Wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden (FI., BRE., *A.* **200**, 60). $n_D^{16,3}$: 1,43490; $n_\gamma^{16,3}$: 1,44501; $n_\alpha^{16,3}$: 1,43263; $n_\beta^{16,3}$: 1,43547; $n_\gamma^{16,3}$: 1,44492 (AND.). — Isocaprolacton gibt bei 24-stündigem Kochen mit 9 Tln. verd. Salpetersäure (1 Vol. konz. Salpetersäure + 2 Vol. Wasser) γ-Valerolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) (FI., BRE., *A.* **208**, 62). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 180—190° Isocapronsäure (Bd. II, S. 327), neben einer öligen, mit Wasserdampf flüchtigen Verbindung (FI., MIELCK, *A.* **180**, 57; FI., RÜHLMANN, *A.* **226**, 347). Einw. von Natrium auf Isocaprolacton in Äther: FI., BRE., *A.* **208**, 58. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in die alkoh. Lösung des Isocaprolactons erhält

man die Äthylester der γ-Chlor- bezw. γ-Brom-isocapronsäure (Bd. II, S. 329, 330) (BREDT, *B.* **19**, 514; NOYES, *Am. Soc.* **23**, 395). Durch Behandeln von Isocaprolacton mit Phosphorpentabromid und Eintragen des Reaktionsproduktes in absol. Alkohol entsteht γ-Brom-isocapronsäure-äthylester (JONES, TATTERSALL, *Soc.* **85**, 1693). Bei längerem Kochen mit Wasser geht Isocaprolacton zum geringen Teil in γ-Oxy-isocapronsäure über (FI., RÜ., *A.* **226**, 345). Beim Kochen von Isocaprolacton mit Alkalihydroxyd oder Erdalkalihydroxyd entstehen die entsprechenden Salze der γ-Oxy-isocapronsäure (FI., BRE., *A.* **200**, 63; **208**, 57). Beim Stehen von Isocaprolacton mit wäßrigem, bei 0° gesättigtem Ammoniak oder bei 4-stündigem Erhitzen der bei 0° mit Ammoniak gesättigten absolut-alkoholischen Lösung des Lactons im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht γ-Oxy-isocapronsäure-amid (Bd. III, S. 335) (STRÖM, *J. pr.* [2] **48**, 219). Durch Kochen von Isocaprolacton mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Zersetzen der erhaltenen Natriumsalze mit Mineralsäure erhält man die Verbindung $\begin{matrix} H_2C{-}{-}CH_2 & OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2C\cdot O\cdot C{=}{=}{=}C{-}{-}CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2740) und Pseudobrenzterebinsäure (Bd. II, S. 436) (ERDMANN, *A.* **228**, 184; STRÖM, *J. pr.* [2] **48**, 211). Isocaprolacton liefert durch Erhitzen mit Kaliumcyanid im geschlossenen Rohr auf 270—280° und Verseifen des entstandenen Nitrils Isopropylbernsteinsäure (Bd. II, S. 680) (BLAISE, *C. r.* **124**, 90).

7. ***3-Methyl-pentanolid-(4.1), β.γ-Dimethyl-butyrolacton, β-Methyl-γ-valerolacton*** $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C{-}{-}CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (vgl. auch No. 8). *B.* s. bei γ-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure, Bd. III, S. 337. — Farblose Flüssigkeit. Wird bei —22° nicht fest; Kp: 209—211° (korr.) (FITTIG, GOTTSTEIN, *A.* **216**, 37), 210—212° (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4712), 213° (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 335). Molekularvolum: BLAISE, *C. r.* **145**, 1287; BL., MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 562. — Liefert mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade das Hydrazid der γ-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 337) (BL., LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 792). Läßt sich durch Erhitzen mit Kaliumcyanid im Druckrohr auf 270—280° und Verseifen der hierbei erhaltenen, nicht näher beschriebenen Cyancarbonsäure $CH_3\cdot CH(CN)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit Salzsäure in „cis-α.β-Dimethyl-glutarsäure" (Bd. II, S. 679) überführen; neben letzterer entsteht eine flüssige, bei der Einw. von Acetylchlorid kein Anhydrid bildende Dimethyl-glutarsäure (BL., *Bl.* [3] **29**, 335).

8. ***γ.γ- oder β.γ-Dimethyl-butyrolacton*** $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C{-}{-}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C{-}{-}CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (vgl. auch No. 6 und No. 7). *B.* Aus Methylpentensäure (Bd. II, S. 442, No. 18) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 175). — Flüssigkeit. Kp: 205,25—205,75°.

9. ***2-Methyl-pentanolid-(4.1), α.γ-Dimethyl-butyrolacton, α-Methyl-γ-valerolacton*** $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC{-}{-}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. bei γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure, Bd. III, S. 334. — Flüssig. Erstarrt nicht bei —17° (FITTIG, GOTTSTEIN, *A.* **216**, 34), wohl aber in einem Gemisch von Methylchlorid und fester Kohlensäure (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 820). Kp: 201° (BL., LU.), 206° (FI., GO.). — Löst sich in 20—25 Vol. Wasser; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen, wird aber bei 80° wieder klar (FI., GO.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 200° Methylpropylessigsäure (Bd. II, S. 326) (LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* **16**, 1823). Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure (FI., GO.). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade das Hydrazid der γ-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 334) (BL., LU., *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 821).

10. ***2.2-Dimethyl-butanolid-(4.1), α.α-Dimethyl-butyrolacton*** $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C{-}{-}C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* s. bei γ-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure, Bd. III, S. 340. — Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt dann bei 6°; Kp: 194°; Kp_{13}: 84° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 582). — Läßt sich durch Einw. von Phosphorpentabromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in γ-Brom-α.α-dimethyl-buttersäure (Bd. II, S. 336) überführen (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 288). Als ein Gemisch von α.α-Dimethyl-butyrolacton mit wenig β.β-Dimethyl-butyrolacton der folgeweisen Behandlung mit Phosphorpentabromid und mit Alkohol unterworfen wurde, wurde ein Gemisch von viel γ-Brom-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 336) und wenig γ-Brom-β.β-dimethyl-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 337) neben einer Verbindung $C_8H_{14}O_2Br_2$ (Kp_{10}: 130°) erhalten (BL., *C. r.* **139**, 67; *Bl.* [3] **33**, 892). α.α-Dimethyl-butyrolacton liefert mit Hydrazinhydrat das Hydrazid der

γ-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure (Bd. III, S. 341) (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 885). Läßt sich durch Erhitzen mit Kaliumcyanid im geschlossenen Rohr auf 270° und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge in α.α-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 676) überführen (BLANC, *C. r.* **138**, 580; *Bl.* [3] **33**, 886).

β-Brom-α.α-dimethyl-butyrolacton $C_6H_9O_2Br$ = $\begin{array}{l}BrHC\text{—}C(CH_3)_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Destillation der β.γ-Dibrom-α.α-dimethyl-buttersäure (Bd. II, S. 336) unter gewöhnlichem Druck (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 992). Durch Einw. von 1/2 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat auf β.γ-Dibrom-α.α-dimethyl-buttersäure in verdünnter wäßriger Lösung in der Kälte (C., *Bl.* [3] **35**, 660). Bei der Einw. von Kaliumacetat in alkoh. Lösung auf β.γ-Dibrom-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester bei 135° (BL., C.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (C.). — Geht beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat zum Teil in β-Oxy-α.α-dimethyl-butyrolacton (Syst. No. 2506), zum Teil (unter CO_2-Abspaltung) in γ.γ-Dimethyl-allylalkohol (Bd. I, S. 444) über (C.). Liefert beim Kochen mit der 3—4-fachen Menge Chinolin (unter Umlagerung) Isopren (Bd. I, S. 252) (BL., C.).

β-Jod-α.α-dimethyl-butyrolacton $C_6H_9O_2I$ = $\begin{array}{l}IHC\text{—}C(CH_3)_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Zufügen von Jodjodkaliumlösung zu einer Lösung des Natriumsalzes der Dimethylvinylessigsäure (Bd. II, S. 442) bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 157, 166). — Schwach gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit. Wird durch Natronlauge zersetzt.

11. ***2.2-Dimethyl-butanolid-(1.4), β.β-Dimethyl-butyrolacton*** $C_6H_{10}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—}C(CH_3)_2\\ OC\cdot O\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Entsteht neben wenig α.α-Dimethyl-butyrolacton (BLANC, *C. r.* **141**, 203; *Bl.* [3] **33**, 903) bei der Reduktion von [α.α-Dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid (Syst. No. 2475) mit Natriumamalgam in saurer Lösung (BLAISE, *C. r.* **126**, 1153). — Farbloses Öl. Kp: 207—210° (BLAISE). — Läßt sich durch Einw. von Phosphorpentabromid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkohol in γ-Brom-β.β-dimethyl-buttersäure-äthylester (Bd. II, S. 337) überführen (BLANC, *C. r.* **141**, 203; *Bl.* [3] **33**, 902). Durch Erhitzen mit Kaliumcyanid auf 275—280° und Verseifen des hierbei erhaltenen Produktes mit Salzsäure erhält man β.β-Dimethyl-glutaramidsäure (Bd. II, S. 684) (BLAISE).

5. Oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Heptanolid-(5.1), δ-Äthyl-δ-valerolacton, δ-Önantholacton,*** δ-Heptolacton $C_7H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ OC\text{—}O\text{—}CH\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Aufkochen von δ-Oxy-önanthsäure (Bd. III, S. 343) mit Salzsäure (FICHTER, GULLY, *B.* **30**, 2049). — Sehr unbeständig. Verwandelt sich sehr schnell wieder in die Säure zurück.

2. ***2-Methyl-hexanolid-(5.1), α.δ-Dimethyl-δ-valerolacton, α-Methyl-δ-caprolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2\\ OC\text{—}O\text{—}CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* s. bei δ-Oxy-α-methyl-n-capronsäure, Bd. III, S. 344. — Aromatisch riechende Krystalle (aus niedrigsiedendem Petroläther). F: 58—59° (MOHR, *B.* **34**, 809, 812). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien (M.). — Gibt beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz der δ-Oxy-α-methyl-n-capronsäure (M.).

3. ***2.2-Dimethyl-pentanolid-(5.1), α.α-Dimethyl-δ-valerolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ H_2C\text{—}O\text{—}CO\end{array}$. *B.* Durch Behandlung von α.α-Dimethyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 677) mit Natrium und absol. Alkohol erhält man neben 2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.5) (Bd. I, S. 490) das nicht näher beschriebene Natriumsalz der δ-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure; es liefert beim Ansäuern das α.α-Dimethyl-δ-valerolacton (BLANC, *C. r.* **138**, 580; *Bl.* [3] **33**, 888; vgl. BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 329; *Bl.* [3] **31**, 1203; D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1701). Entsteht ferner durch Reduktion von [α.α-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid (Syst. No. 2475) mit Natrium und absol. Alkohol und Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit Schwefelsäure (BL., *Bl.* [3] **33**, 897). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp: 220° (BL., *Bl.* [3] **33**, 888, 897); Kp_{18}: 105° (BL., *C. r.* **138**, 580). — Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz der δ-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure (BL., *C. r.* **138**,

580; *Bl.* [3] **33**, 888). Läßt sich durch Erhitzen mit Kaliumcyanid im geschlossenen Rohr auf 270° und Verseifung des Reaktionsproduktes mit wäßr. Kalilauge in α.α-Dimethyl-adipinsäure (Bd. II, S. 696) überführen (BL., *C. r.* **138**, 580; *Bl.* [3] **33**, 889).

4. ***2.2-Dimethyl-pentanolid-(1.5), γ.γ-Dimethyl-δ-valerolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ / $OC—O—CH_2$

α.β-Dibrom-γ.γ-dimethyl-δ-valerolacton $C_7H_{10}O_2Br_2$ = $BrHC\cdot CHBr\cdot C(CH_3)_2$ / $OC — O — CH_2$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-penten-(3)-olid-(1.5) (S. 255) in Schwefelkohlenstofflösung und Brom (SILBERSTEIN, *M.* **25**, 15). — Farblose Krystalle (aus Benzol), die sich am Tageslicht bald violett färben. F: 152°.

5. ***3.3-Dimethyl-pentanolid-(5.1), β.β-Dimethyl-δ-valerolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2$ / $H_2C — O — CO$. *B.* Durch Reduktion von [β.β-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid (Syst. No. 2475) mit Natrium und absol. Alkohol und Zersetzung des entstandenen Natriumsalzes mit Schwefelsäure (BLANC, *C. r.* **139**, 801; *Bl.* [3] **33**, 898). — Campherartige Masse. F: 30°; Kp: 234—235°; löslich in Wasser; wird aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat leicht ausgesalzen (BL., *C. r.* **139**, 802; *Bl.* [3] **33**, 898). — Läßt sich durch Behandlung mit Phosphorpentabromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser bezw. absol. Alkohol in δ-Brom-β.β-dimethyl-n-valeriansäure (Bd. II, S. 346) bezw. deren Äthylester überführen (BL., *C. r.* **142**, 997; *Bl.* [4] **3**, 291). Läßt sich durch Erhitzen mit Kaliumcyanid im Druckrohr auf 275° und Verseifung des Reaktionsproduktes in β.β-Dimethyl-adipinsäure (Bd. II, S. 700) überführen (BL., *C. r.* **139**, 802; *Bl.* [3] **33**, 899).

6. ***Heptanolid-(4.1), γ-Propyl-butyrolacton, γ-Önantholacton,*** γ-Heptolacton $C_7H_{12}O_2$ = $H_2C — CH_2$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei γ-Oxy-önanthsäure, Bd. III, S. 343. — Öl. Bleibt bei —18° flüssig (FITTIG, SCHMIDT, *A.* **255**, 81). Kp: 234,5—235,5° (korr.) (FI., SCH.); Kp_{15}: 118—120° (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 315); Kp_{11}: 111° (RUPE, RONUS, LOTZ, *B.* **35**, 4272). Mit Wasserdampf flüchtig (FI., SCH.). Sehr schwer löslich in Wasser; die Lösung reagiert bei 8-stündigem Stehen noch neutral, geht aber beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° zum Teil in die entsprechende Säure über (FI., SCH.). Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-önanthsäure (FI., SCH.; RU., RO., LO.). — Liefert mit Hydrazinhydrat das Hydrazid der γ-Oxy-önanthsäure (Bd. III, S. 343) (BA.).

7. ***2-Methyl-hexanolid-(3.6), γ-Isopropyl-butyrolacton,*** Isoheptolacton $C_7H_{12}O_2$ = $H_2C — CH_2$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. bei γ-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure, Bd. III, S. 344. — Bleibt bei —20° flüssig; Kp: 224—225°; löslich in ca. 35 Tln. kalten Wassers; die Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird bei höherer Temperatur wieder klar; Isoheptolacton gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure (FITTIG, ZANNER, *A.* **255**, 95).

8. ***3-Methyl-hexanolid-(3.6), γ-Methyl-γ-äthyl-butyrolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $H_2C — CH_2$ / $OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Lävulinsäure-äthylester (Bd. III, S. 675) und 1 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 559). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 105—106°. $D_4^{18,7}$: 1,0085. $n_D^{18,7}$: 1,44320.

9. ***3-Äthyl-pentanolid-(2.5), γ-Methyl-β-äthyl-butyrolacton, β-Äthyl-γ-valerolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $H_2C — CH\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von β.β-Diäthyl-acrylsäure (Bd. II, S. 447) mit 62%iger Schwefelsäure (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4713). — Kp: 226°.

10. ***γ-Methyl-α-äthyl-butyrolacton, α-Äthyl-γ-valerolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $C_2H_5\cdot HC — CH_2$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* s. bei γ-Oxy-α-äthyl-n-valeriansäure, Bd. III, S. 345. — Flüssigkeit.

Erstarrt nicht bei —18°; Kp: 219,5° (korr.) (FITTIG, YOUNG, *A.* **216**, 41); Kp: 216° (HJELT, *B.* **29**, 1857). D^{16}: 0,992; ziemlich schwer löslich in Wasser; die bei 0° gesättigte Lösung trübt sich von 17° an immer mehr, wird aber oberhalb 90° wieder klar; aus der wäßr. Lösung wird das Lacton durch Kaliumcarbonat abgeschieden (F., Y.). Liefert beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-α-äthyl-n-valeriansäure (F., Y.).

11. ***2-Methyl-hexanolid-(4.1), α-Methyl-γ-äthyl-butyrolacton, α-Methyl-γ-caprolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC—CH_2\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* s. bei γ-Oxy-α-methyl-n-capronsäure, Bd. III, S. 344. — Flüssigkeit von angenehmem Minzengeruch. Kp: 215—216°; Kp_{12}: 99° bis 100° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 825). Liefert mit Hydrazinhydrat das Hydrazid der γ-Oxy-α-methyl-n-capronsäure (Bd. III, S. 344) (BL., L., *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 825).

12. ***2.3-Dimethyl-pentanolid-(2.5), β.γ.γ-Trimethyl-butyrolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* s. bei γ-Oxy-β.γ-dimethyl-n-valeriansäure, Bd. III, S. 347. — Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei +11°; Kp: 220° (korr.); löslich in 12 Vol. Wasser von 0°; die Lösung trübt sich bei 30—50° milchig und wird bei 80° wieder klar; beim Kochen mit Alkalien oder Erdalkalien entstehen die Salze der γ-Oxy-β.γ-dimethyl-n-valeriansäure (FITTIG, KRAFFT, *A.* **208**, 88).

13. ***2.4-Dimethyl-pentanolid-(4.1), α.γ.γ-Trimethyl-butyrolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC—CH_2\\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Bei Destillation der β-Oxy-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 347) mit Schwefelsäure (1:4) (POSPJECHOW, Ж. **29**, 425; *C.* **1897** II, 572). — Erstarrt sehr langsam. F: 50—51°.

14. ***2.2-Dimethyl-pentanolid-(4.1), α.α.γ-Trimethyl-butyrolacton, α.α-Dimethyl-γ-valerolacton*** $C_7H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C—CH_2\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim kurzen Kochen von Dimethyl-propenyl-essigsäure (Bd. II, S. 448) mit 25%iger Schwefelsäure (PERKIN, SMITH, *Soc.* **85**, 158; BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 584). Man behandelt Dimethyl-propenyl-essigsäure mit Jodwasserstoff und sodann die hierbei erhaltene, nicht näher untersuchte γ-Jod-α.α-dimethyl-n-valeriansäure mit Kaliumcarbonatlösung (BL., C., *Bl.* [3] **35**, 584). Entsteht ferner durch längeres Erhitzen von β-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 346) mit 50%iger Schwefelsäure oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (SCHISCHKOWSKI, REFORMATSKI, Ж. **33**, 161). Neben Dimethyl-propenyl-essigsäure-äthylester bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf β-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure-äthylester (Bd. III, S. 346) (C., *Bl.* [3] **35**, 219). Durch Reduktion von α.α-Dimethyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 702) mit Natriumamalgam, Ansäuern der Lösung und Aufkochen (ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* **247**, 107). — Krystalle (aus Äther oder Petroläther). F: 52° (AN., GI.; C.). Kp: 197—198° (C.); Kp_{15}: 86° (AN., GI.). — Liefert bei 12-stündigem Erhitzen mit der gleichen Menge Kaliumcyanid im Druckrohr auf 300° das nicht näher beschriebene α.α-dimethyl-γ-cyan-n-valeriansaure Kalium, welches bei der Einw. von Salzsäure in das Imid der α.α.α'-Trimethyl-glutarsäure (Syst No. 3201) übergeht (BL., C.).

β-Brom-α.α.γ-trimethyl-butyrolacton, β-Brom-α.α-dimethyl-γ-valerolacton $C_7H_{11}O_2Br$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C—CHBr\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Dimethyl-propenyl-essigsäure (Bd. II, S. 448) in Chloroform, selbst bei 0° (PERKIN, SMITH, *Soc.* **85**, 159; COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 219). — Prismen (aus Petroläther). F: 90° (C., *Bl.* [3] **35**, 219), 82—83° (P., S.). Kp_{20}: 120° (C., *Bl.* [3] **35**, 219). — Liefert beim Erhitzen mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat zum geringen Teil 2-Methyl-penten-(2)-ol-(4) (Bd. I, S. 445), in der Hauptsache β-Oxy-α.α-dimethyl-valerolacton (Syst. No. 2506) (C., *Bl.* [3] **35**, 663). Bildet bei 3-stündigem Kochen mit der 4-fachen Menge Chinolin eine geringe Menge 2.2-Dimethyl-penten-(3)-olid-(4.1) (S. 256), das beim Auflösen in Kalilauge das Kaliumsalz der α.α-Dimethyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 702) liefert (BLAISE, C., *Bl.* [3] **35**, 994).

β-Jod-α.α.γ-trimethyl-butyrolacton, β-Jod-α.α-dimethyl-γ-valerolacton $C_7H_{11}O_2I$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C—CHI\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Zufügen von Jodjodkaliumlösung zu einer Lösung des Natriumsalzes der Dimethyl-propenyl-essigsäure (Bd. II, S. 448) bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 157, 166). — Campherartig riechende

Krystalle. F: 86°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in kalten Alkalicarbonatlösungen. — Wird durch siedende Natronlauge unter Abspaltung des Jods zersetzt.

15. ***2.2.3 - Trimethyl - butanolid - (4.1), α.α.β - Trimethyl - butyrolacton*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC—C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge bei der Behandlung von α.α.β-Trimethyl-paraconsäure-äthylester (Syst. No. 2619) mit Natrium und absol. Alkohol (NOYES, *Am.* **33**, 362). — F: 37°. Kp: 211—212°.

β-Brom-α.α.β-trimethyl-butyrolacton $C_7H_{11}O_2Br = \begin{matrix} CH_3\cdot BrC—C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von β.γ-Dibrom-α.α.β-trimethyl-buttersäure (Bd. II, S. 346), neben α.α.β-Trimethyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 256) (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 41; *Bl.* [3] **35**, 995). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 194°. Kp_{13}: 135°. Löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Kochen mit Chinolin in α.α.β-Trimethyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton über.

β.γ - Dibrom - α.α.β - trimethyl - butyrolacton $C_7H_{10}O_2Br_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot BrC—C(CH_3)_2 \\ BrHC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α.α.β-Trimethyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 256) und Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (B., C., *Bl.* [3] **35**, 996). — Weiße Krystalle (aus Petroläther). F: 107—108°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

6. Oxo-Verbindungen $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Octanolid-(6.1), ε-Äthyl-ε-caprolacton, ε-Caprylolacton,*** ε-Octolacton $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ OC—O—CH\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht bei der langsamen Destillation der ε-Oxy-n-caprylsäure (Bd. III, S. 349) unter 10 mm Druck bei 148—150° Dampftemperatur (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1773; *Bl.* [4] **7** [1910], 413). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 114—115°. — Regeneriert unter dem Einfluß von Alkalien ε-Oxy-n-caprylsäure.

2. ***3-Methoäthyl-pentanolid-(5.1), β-Isopropyl-δ-valerolacton*** $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2 \\ H_2C—O—CO \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von [β-Isopropyl-glutarsäure]-anhydrid (Syst. No. 2475) mit Natrium in absol. Alkohol und Ansäuern des Reaktionsproduktes (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 294). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 138°. Sehr wenig löslich in Wasser und verd. Alkalicarbonatlösungen. — Läßt sich durch Behandeln mit Phosphorpentabromid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol in δ-Brom-β-isopropyl-n-valeriansäure-äthylester (Bd II, S. 352) überführen. Liefert mit Hydrazinhydrat das Hydrazid der δ-Oxy-β-isopropyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 352).

3. ***3-Äthyl-hexanolid-(2.6), δ-Methyl-γ-äthyl-δ-valerolacton, γ-Äthyl-δ-caprolacton*** $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ OC—O—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. bei δ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure, Bd. III, S. 351. — Bleibt bei —20° flüssig; Kp: 254—255°; D_4^{20}: 1,0804; mischbar mit Alkohol und Äther; löst sich in 28 Vol. Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden; gibt mit den Erdalkalihydroxyden die Salze der δ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure (FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 118).

4. ***3.3-Dimethyl-hexanolid-(2.6), γ.γ.δ-Trimethyl-δ-valerolacton, γ.γ-Dimethyl-δ-caprolacton*** $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ OC—O—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure (Bd. III, S. 708) mit Natriumamalgam und Ansäuern des Reaktionsproduktes (PERKIN, *Soc.* **73**, 846). — Nach Campher riechendes Öl. Kp: 239—241°. Unlöslich in Wasser; ziemlich schwer löslich in siedender Sodalösung.

5. ***Octanolid-(4.1), γ-Butyl-butyrolacton, γ-Caprylolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{H_2C——CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3}$. *B.* Durch Kochen von ε-Oxy-n-caprylsäure (Bd. III, S. 349) mit 50 vol.-%iger Schwefelsäure (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1773). Man reduziert γ-Oxo-n-caprylsäure (Bd. III, S. 705) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und erhitzt hierauf auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1774; *Bl.* [4] **7** [1910], 414). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 132—133°.

6. ***2-Methyl-heptanolid-(4.7), γ-Isobutyl-butyrolacton***, Isooctolacton $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{H_2C——CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* s. bei γ-Oxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure, Bd. III, S. 349. — Flüssigkeit. Kp: 227—228° (FROMM, LISCHKE, *B.* **33**, 1204). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* **255**, 106). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-ε-methyl-hexan-α-carbonsäure (FI., SCH.; FR., L.). Läßt sich durch Behandlung mit Kalilauge und Zusatz von Kaliumpermanganat zu der Lösung in β-Oxy-isovaleriansäure (Bd. III, S. 327) überführen (FR., L.).

7. ***β-tert.-Butyl-butyrolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{H_2C——CH\cdot C(CH_3)_3}{OC\cdot O\cdot CH_2}$. *B.* s. bei γ-Oxy-β-tert.-butyl-buttersäure, Bd. III, S. 353. — Täfelchen. F: 96—98°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser; gibt beim Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser die entsprechenden Salze der γ-Oxy-β-tert.-butyl-buttersäure (PETSCHNIKOW, Ж. **32**, 786; *J. pr.* [2] **65**, 178).

8. ***γ-Methyl-α-propyl-butyrolacton, α-Propyl-γ-valerolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC——CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* s. bei γ-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure, Bd. III, S. 349. — Flüssig. Kp: 233° (HJELT, *B.* **29**, 1857), 228—231° (OBERREIT, *B.* **29**, 2000); Kp_{10}: 109° (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 137). Mischbar mit Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser (O.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure (O.). Liefert mit Hydrazinhydrat das Hydrazid der γ-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 350) (BL., BA.).

γ-Methyl-α-[β-brom-propyl]-butyrolacton, α-[β-Brom-propyl]-γ-valerolacton $C_8H_{13}O_2Br$ = $\overset{CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot HC——CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus Diallylessigsäure (Bd. II, S. 489) durch Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure in möglichst geringem Überschuß und Zusatz von Wasser zu der Lösung (FITTIG, HJELT, *A.* **216**, 73). — Neutral reagierendes, nicht destillierbares Öl. Erstarrt nicht bei —13°. D^{15}: 1,394. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in warmem. Wird von warmer Natronlauge langsam angegriffen. — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser ein bei 235—240° siedendes bromfreies Lacton, das mit Barytwasser ein amorphes Bariumsalz der entsprechenden Oxysäure $Ba(C_8H_{13}O_3)_2$ gibt.

γ-Brommethyl-α-[β.γ-dibrom-propyl]-butyrolacton, δ-Brom-α-[β.γ-dibrom-propyl]-γ-valerolacton $C_8H_{11}O_2Br_3$ = $\overset{CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot HC——CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Br}$. *B.* Aus Diallylessigsäure und Brom in Chloroform (FITTIG, HJELT, *A.* **216**, 76). — Dickflüssiges, neutral reagierendes Öl. Erstarrt nicht bei —13°. Unlöslich in Wasser und in kalter Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ.δ.γ'.δ'-Tetraoxy-dipropylessigsäure (Bd. III, S. 481).

9. ***2.3-Dimethyl-hexanolid-(3.6), γ-Methyl-γ-isopropyl-butyrolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{H_2C——CH_2}{OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Methyl-butyrolacton-γ-[α-isobuttersäure] $\overset{H_2C——CH_2}{OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2619) auf 175°, neben γ.δ-Dimethyl-β-amylen-α-carbonsäure (Bd. II, S. 452) (BLAISE, *C. r.* **130**, 1036; *Bl.* [3] **23**, 429). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 234—236°. Unlöslich in Wasser.

10. ***γ-Methyl-α-isopropyl-butyrolacton, α-Isopropyl-γ-valerolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{(CH_3)_2CH\cdot HC——CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Bei $^1/_4$-stündigem Kochen von Isopropyl-allylessigsäure (Bd. II, S. 452) mit der 5-fachen Menge verd. Schwefelsäure (1:1) (HJELT, *B.* **29**, 1857). — Kp: 224°.

11. ***2.5-Dimethyl-hexanolid-(4.1)***, ***α-Methyl-γ-isopropyl-butyrolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{CH_3 \cdot HC——CH_2}{OC \cdot O \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2}$ (vgl. auch No. 15). *B.* Beim Destillieren von β-Oxy-α.δ-dimethyl-n-capronsäure (Bd. III, S. 351) mit 20%iger Schwefelsäure, neben α-Methyl-β-isobutyl-acrylsäure (Bd. II, S. 453) (RAICHSTEIN, Ж. **39**, 597; *C.* **1907** II, 1324). — Bewegliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 223—225°.

12. ***3-Äthyl-hexanolid-(3.6)***, ***γ.γ-Diäthyl-butyrolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{H_2C——CH_2}{OC \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2}$. *B.* s. bei γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure, Bd. III, S. 351. — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 228—233° (EMMERT, FRIEDRICH, *B.* **15**, 1852). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (WISCHIN, *A.* **143**, 263). — Liefert mit Phosphorpentoxyd einen bei 260—270° siedenden Kohlenwasserstoff (E., F.). Gibt beim Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser die entsprechenden Salze der γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure (E., F.).

13. ***β.γ-Dimethyl-α-äthyl-butyrolacton***, ***β-Methyl-α-äthyl-γ-valerolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{C_2H_5 \cdot HC——CH \cdot CH_3}{OC \cdot O \cdot CH \cdot CH_3}$. *B.* s. bei γ-Oxy-β-methyl-α-äthyl-n-valeriansäure, Bd. III, S. 352. — Kp: 226—227° (FITTIG, YOUNG, *A.* **216**, 44). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-β-methyl-α-äthyl-n-valeriansäure (F., Y.).

14. ***2.2.4-Trimethyl-pentanolid-(4.1)***, ***α.α.γ.γ-Tetramethyl-butyrolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{(CH_3)_2C——CH_2}{OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2}$ (vgl. auch No. 15). *B.* Bei 7-stündigem Erhitzen von β-Oxy-α.α.γ-trimethyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 353) mit Schwefelsäure (1:5) im geschlossenen Rohr auf 140—150° (REFORMATSKI, *B.* **28**, 2844; Ж. **28**, 32; vgl. *J. pr.* [2] **54**, 477). Man fügt allmählich eine konzentrierte wäßrige Lösung von 10 g Kaliumpermanganat zu einer Suspension von 4,5 g α.α.β'.β'-Tetramethyl-tetramethylenoxyd (S. 16) in 1 l Schwefelsäure (1:20) (FRANKE, *M.* **17**, 94). — Prismen (aus Äther). Riecht campherartig (RE.). Flüchtig (RE.; FR.). F: 42° (FR.), 53,5—54,5° (RE.). Kp: 205° (korr.) (FR.), 209—211° (RE.). Schwer löslich in Wasser (RE.), leicht in Äther (FR.).

15. ***2.5-Dimethyl-hexanolid-(4.1)***, ***α-Methyl-γ-isopropyl-butyrolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{CH_3 \cdot HC——CH_2}{OC \cdot O \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2}$ oder ***2.2.4-Trimethyl-pentanolid-(4.1)***, ***α.α.γ.γ-Tetramethyl-butyrolacton*** $C_8H_{14}O_2$ = $\overset{(CH_3)_2C——CH_2}{OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2}$ (vgl. auch No. 11 und No. 14). *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von Jod oder Jodoform auf Natriumisobutylat und Destillation der entstandenen Salze mit Weinsäure (GORBOW, KESSLER, Ж. **19**, 429, 437, 456; *J. pr.* [2] **41**, 224, 236, 251, 253). — Flüssig. Kp_{36}: 132° bis 134°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

7. Oxo-Verbindungen $C_9H_{16}O_2$.

1. ***δ-Methyl-α-isopropyl-δ-valerolacton***, ***α-Isopropyl-δ-caprolacton*** $C_9H_{16}O_2$ = $\overset{(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2}{OC—O—CH \cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Oxy-α-isopropyl-n-capronsäure (Bd. III, S. 355) (TUTIN, *Soc.* **91**, 272). — Öl. Kp: 246—248°. $[\alpha]_D$: —13,54° (0,5229 g in 25 ccm Alkohol). Liefert beim Erhitzen mit verd. Kalilauge das Kaliumsalz der δ-Oxy-α-isopropyl-n-capronsäure.

2. ***Nonanolid-(4.1)***, ***γ-n-Amyl-butyrolacton***, ***γ-Pelargolacton*** $C_9H_{16}O_2$ = $\overset{H_2C——CH_2}{OC \cdot O \cdot CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3}$. *B.* Durch Kochen von ζ-Oxy-pelargonsäure (Bd. III, S. 354) mit 50 vol.-%iger Schwefelsäure (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1774; *Bl.* [4] **7** [1910], 415). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 137—138°.

3. ***2.2.5-Trimethyl-hexanolid-(4.1), α.α-Dimethyl-γ-isopropyl-butyrolacton*** $C_9H_{16}O_2 = \frac{(CH_3)_2C \text{——} CH_2}{OC \cdot O \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Bei der Destillation von β-Oxy-α.α.δ-trimethyl-n-capronsäure (Bd. III, S. 356) mit Schwefelsäure (1:1) (KUKULESKO, Ж. 28, 297). Entsteht ferner aus β-Oxy-α.α.δ-trimethyl-n-capronsäure durch 6-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im geschlossenen Rohr auf 100° (K.). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{742}: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser.

8. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***3-Methoäthyl-heptanolid-(6.1), ε-Methyl-β-isopropyl-ε-caprolacton β-Isopropyl-ε-önantholacton*** $C_{10}H_{18}O_2 = \frac{H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2}{OC \text{——} O \text{——} CH \cdot CH_3}$. *B.* s. bei ε-Oxy-β-isopropyl-önanthsäure, Bd. III, S. 358. — Öl. Kp_{20}: 152—154° (WALLACH, *A.* **323**, 331); Kp_{21}: 155,5—156° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3629). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge das Natriumsalz der ε-Oxy-β-isopropyl-önanthsäure (B., V.).

2. ***2.6-Dimethyl-octanolid-(3.8), β-Methyl-ε-isopropyl-ε-caprolacton*** $C_{10}H_{18}O_2 = \frac{H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2}{OC \text{——} O \text{——} CH \cdot CH(CH_3)_2}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen. — *B.* der beiden stereoisomeren Lactone s. bei 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8), Bd. III, S. 357. Zur Trennung der beiden Lactone läßt man ihr Gemisch in einer Kältemischung erstarren; bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt sich sodann das Lacton vom Schmelzpunkt 8—10°, während das Lacton vom Schmelzpunkt 47° im festen Zustand zurückbleibt (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **32**, 3622).

a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 47° (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **32**, 3622). Kp_{15}: 137—140°; D^{22}: 0,9749 (SEMMLER, *B.* **39**, 2856). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (B., SEU.). n_D^{22}: 1,45962 (SEM.). Unlöslich in verd. Sodalösung; liefert beim Kochen mit Natronlauge die feste 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8) (B., SEU.). — Ist gegen Permanganat beständig (B., SEU.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2.6-Dimethyl-octandiol-(3.8) (Bd. I, S. 495) (SEM.). Geht bei Einw. von alkoh. Schwefelsäure in den Äthylester der festen 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8) über (B., VILLIGER, *B.* **33**, 860).

b) Niedrigerschmelzende Form. F: 8—10°; Kp_{12}: 135°; unlöslich in Wasser; liefert beim Kochen mit Natronlauge die flüssige 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8) (B., V., *B.* **32**, 3622). Ist gegen Permanganat beständig (B., SEU.).

3. ***2-Methyl-nonanolid-(5.1), α-Methyl-δ-butyl-δ-valerolacton, α-Methyl-δ-pelargolacton*** $C_{10}H_{18}O_2 = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2}{OC \text{—} O \text{—} CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3}$. *B.* Durch Verseifen des α-Methyl-α'-n-valeryl-glutarsäure-diäthylesters (Bd. III, S. 821) mit siedender 30%iger Kalilauge, Reduktion des Reaktionsproduktes mit Natriumamalgam und Ansäuern der Lösung (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 1104). — Krystalle (aus Petroläther). F: 36°; Kp_{12}: 139—140° (B., L., *Bl.* [3] **33**, 1104). — Liefert mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad δ-Oxy-α-methyl-pelargonsäure-hydrazid (Bd. III, S. 357) (B., L., *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 1104).

4. ***Decanolid-(4.1), γ-n-Hexyl-butyrolacton, γ-Caprinolacton,*** γ-Decalacton $C_{10}H_{18}O_2 = \frac{H_2C \text{——} CH_2}{OC \cdot O \cdot CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3}$. *B.* s. bei γ-Oxy-caprinsäure, Bd. III, S. 356. Entsteht auch bei kurzem Erwärmen von β.γ-Decylensäure (Bd. II, S. 455) mit verd. Schwefelsäure (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* **227**, 93). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 281°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr wenig löslich in Wasser. Gibt beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-caprinsäure.

5. ***2-Methyl-nonanolid-(4.1), α-Methyl-γ-n-amyl-butyrolacton, α-Methyl-γ-pelargolacton*** $C_{10}H_{18}O_2 = \frac{CH_3 \cdot HC \text{——} CH_2}{OC \cdot O \cdot CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3}$. *B.* Durch Reduktion der β-n-Capronyl-isobuttersäure (Bd. III, S. 718) mit Natriumamalgam und Ansäuern

der Lösung (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 1102). — Geruch minzenartig. Kp_{13}: 138° (B., L., *Bl.* [3] **33**, 1102). — Liefert mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad das Hydrazid der γ-Oxy-α-methyl-pelargonsäure (Bd. III, S. 356) (B., L., *C. r.* **140**, 792; *Bl.* [3] **33**, 1102).

6. ***2.5-Dimethyl-octanolid-(5.8), γ-Methyl-γ-isoamyl-butyrolacton*** $C_{10}H_{18}O_2$ = H_2C——CH_2 / OC·O·C(CH_3)·CH_2·CH_2·CH(CH_3)$_2$. *B.* Aus Lävulinsäureäthylester (Bd. III, S. 675) und 1 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 561). — Farblose Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp_{15}: 133—134°. $D_4^{15,0}$: 0,9566. $n_D^{15,0}$: 1,44964.

7. ***4-Propyl-heptanolid-(4.1), γ.γ-Dipropyl-butyrolacton*** $C_{10}H_{18}O_2$ = H_2C——CH_2 / OC·O·C(CH_2·CH_2·CH_3)$_2$.

γ.γ-Bis-[β.γ-dibrom-propyl]-butyrolacton $C_{10}H_{14}O_2Br_4$ = H_2C——CH_2 / OC·O·C(CH_2·CHBr·CH_2Br)$_2$. *B.* Aus γ.γ-Diallyl-butyrolacton und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (KASANSKI, Ж. **35**, 1184; *C.* **1904** I, 1330; *J. pr.* [2] **71**, 253). — Rechtwinklige Täfelchen. F: 125—127° (geringe Zers.).

8. ***α.γ-Diisopropyl-butyrolacton*** $C_{10}H_{18}O_2$ = (CH_3)$_2$CH·HC——CH_2 / OC·O·CH·CH(CH_3)$_2$. *B.* Bei der Destillation der α-Isopropyl-β-isobutyl-hydracrylsäure von PROTOPOPOW, REFORMATSKI (Bd. III, S. 358) mit 10%iger Schwefelsäure (PROTOPOPOW, REFORMATSKI, Ж. **33**, 245; *C.* **1901** II, 30). — Farbloses Öl. Krystallisiert nicht in der Kälte. Kp: 241—243°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser ein Salz Ba($C_{10}H_{19}O_3$)$_2$.

9. ***γ.γ-Dimethyl-β-butyl-butyrolacton (?)*** $C_{10}H_{18}O_2$ = H_2C——CH·[CH_2]$_3$·CH_3 / OC·O·C(CH_3)$_2$ (?). *B.* Beim Kochen von 3-Methoäthenyl-heptansäure-(1) (?) (Bd. II, S. 457) mit verd. Schwefelsäure (1:1) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **17** I, 577; *B.* **41**, 1929). — Kp: 264—265°.

10. ***Citronellaloxyd*** $C_{10}H_{18}O_2$. *B.* Aus Citronellal (Bd. I, S. 745) und Benzopersäure (Bd. IX, S. 178) bei 0° in Äther oder Chloroform (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4814). — Kp_{25}: 130—131° D_{16}^{16}: 0,9344. n_D^{16}: 1,4421. — Gibt bei der Hydratation Dioxydihydro-citronellal (Bd. I, S. 851).

9. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{20}O_2$.

1. ***Undecanolid-(4.1), γ-n-Heptyl-butyrolacton,*** γ-Undecalacton $C_{11}H_{20}O_2$ = H_2C——CH_2 / OC·O·CH·[CH_2]$_6$·CH_3. *B.* s. bei γ-Oxy-decan-α-carbonsäure, Bd. III, S. 359. — Flüssigkeit. Kp: 286°; löslich in Alkalien (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **40**, 837; *C.* **1908** II, 1415).

2. ***β-Isopropyl-α-isobutyl-butyrolacton*** $C_{11}H_{20}O_2$ = (CH_3)$_2$CH·CH_2·HC——CH·CH(CH_3)$_2$ / OC·O·CH_2. *B.* s. bei γ-Oxy-β-isopropyl-α-isobutyl-buttersäure, Bd. III, S. 360. Entsteht auch beim Erhitzen von γ-Oxy-β-isopropyl-α-isobutyl-buttersäure unter vermindertem Druck (NEF, *A.* **318**, 151). — Öl. Erstarrt nicht bei —15°; Kp_{12}: 144—145°; D^{20}: 0,965 (N.). — Durch Behandlung des Lactons mit Alkalilauge und Zusatz von Kaliumpermanganat zur Lösung erhält man die hochschmelzende α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 728) (N; BEATTY, *Am.* **30**, 235). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Zinkstaub + Salzsäure wird β-Isopropyl-α-isobutyl-buttersäure (Bd. II, S. 359) gebildet (N.).

10. Octadecanolid-(4.1), γ-n-Tetradecyl-butyrolacton, γ-Stearolacton

$C_{18}H_{34}O_2$ = H_2C——CH_2 / OC·O·CH·[CH_2]$_{13}$·CH_3. *B.* s. bei γ-Oxy-stearinsäure, Bd. III, S. 364. — Blättchen (aus Alkohol). F: 47—48°; leicht löslich in Alkohol und Äther; liefert beim Kochen mit Alkalien die Salze der γ-Oxy-stearinsäure (GEITEL, *J. pr.* [2] **37**, 84). Gibt mit Chromsäure in Eisessig γ-Keto-stearinsäure (Bd. III, S. 724), Bernsteinsäure und flüssige einbasische Säuren (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 19; *C.* **1903** I, 825; *J. pr.* [2] **67**, 418).

11. Lacton der Oxycarbonsäure $C_{21}H_{42}O_3$ aus Carnaubawachs $C_{21}H_{40}O_2$. *B.* Aus den Lösungen der Alkalisalze der Oxycarbonsäure $C_{21}H_{42}O_3$ aus Carnaubawachs (Bd. III, S. 368) mit Salzsäure (STÜRCKE, *A.* **223**, 310). — Krystallpulver (aus Ligroin). F: 103,5°. Schwer löslich in siedendem 90%igem Alkohol, etwas leichter in siedendem Benzol, ziemlich leicht in heißem hochsiedendem Ligroin. — Löst sich in kochender alkoholischer Kalilauge, dabei in das Salz der Oxycarbonsäure $C_{21}H_{42}O_3$ übergehend.

12. Dokosanolid-(4.1), γ-n-Octadecyl-butyrolacton, γ-Behenolacton $C_{22}H_{42}O_2 = \begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot[CH_2]_{17}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Erucasäure (Bd. II, S. 472) und konz. Schwefelsäure bei 75—80° (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **40**, 836; **1908** II, 1414). — Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 63,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in Alkalien. — Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht γ-Keto-behensäure (Bd. III, S. 726).

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_4H_4O_2$.

1. ***2-Oxo-furan-dihydrid-(2.3), Buten-(1)-olid-(1.4), $\Delta^{\beta.\gamma}$-Crotonlacton*** $C_4H_4O_2 = \begin{matrix} H_2C — CH \\ OC\cdot O\cdot CH \end{matrix}$.

2-Acetimino-furan-dihydrid-(2.3) bezw. 2-Acetamino-furan, Acetyl-α-furylamin, N-α-Furyl-acetamid $C_6H_7O_2N = \begin{matrix} H_2C — CH \\ CH_3\cdot CO\cdot N:C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC — CH \\ CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$ [1]). *B.* Durch Erhitzen von 5-Acetamino-brenzschleimsäure (Syst. No. 2619) mit Pyridin im Druckrohr auf 170—180° (MARQUIS, *C. r.* **136**, 1455; *Bl.* [3] **31**, 1288; *A. ch.* [8] **4**, 273). — Blättchen (aus Petroläther oder Benzol). F: 112°. Schwer löslich in kaltem Wasser sowie in kaltem Benzol und Petroläther, sonst leicht löslich. Wird durch Alkalien unter Ammoniak-Entwicklung zersetzt; läßt sich auch durch Mineralsäuren nicht verseifen.

2-[Carbomethoxy-imino]-furan-dihydrid-(2.3) bezw. 2-[Carbomethoxy-amino]-furan, α-Furyl-carbamidsäure-methylester $C_6H_7O_3N = \begin{matrix} H_2C — CH \\ CH_3\cdot O_2C\cdot N:C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC — CH \\ CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Brenzschleimsäureazid (Syst. No. 2574) mit Methylalkohol (FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 424; CURTIUS, LEIMBACH, *J. pr.* [2] **65**, 37). — Gelbes Öl vom Kp_{20}: 120° (C., L.). Prismen vom F: 135° (FR.). — Liefert beim Destillieren mit gelöschtem Kalk in geringer Menge eine farblose nicht basische Verbindung vom Schmelzpunkt 46° und Siedepunkt 179—183° (MARQUIS, *C. r.* **134**, 289).

2-[Carbäthoxy-imino]-furan-dihydrid-(2.3) bezw. 2-[Carbäthoxy-amino]-furan, α-Furyl-carbamidsäure-äthylester, α-Furyl-urethan $C_7H_9O_3N = \begin{matrix} H_2C — CH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot N:C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC — CH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C\cdot O\cdot CH \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge beim Kochen der absolut-alkoholischen Lösung von Brenzschleimsäureazid (Syst. No. 2574) unter Rückfluß (FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 424; CURTIUS, LEIMBACH, *J. pr.* [2] **65**, 35). — Säulenförmige Krystalle. Kp_{24}: 133°; Kp: ca. 215° (starke Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther, leicht in Alkohol (C., L.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure Bernsteinsäure, Fumarsäure, Ammoniumchlorid und harzige Produkte, beim Kochen mit Ammoniak geringe Mengen einer Base vom Siedepunkt ca. 150° (FR.).

2-Imino-thiophen-dihydrid-(2.3) bezw. 2-Amino-thiophen, Thiophenin [2]) $C_4H_5NS = \begin{matrix} H_2C — CH \\ HN:C\cdot S\cdot CH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC — CH \\ H_2N\cdot C\cdot S\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2 g Zinn in eine Lösung von 1 g 2-Nitro-thiophen (S. 35) in ca. 50 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure (STADLER, *B.* **18**, 1491, 2316). — Rasch verharzendes Öl. — Wird schon bei gelindem

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von RINKES, *R.* **49**, 1169; **50**, 590 und von FREURE, JOHNSON, *Am. Soc.* **53**, 1142.

[2]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von STEINKOPF, *A.* **403** [1914], 17.

Erhitzen mit Salzsäure unter quantitativer Abspaltung von Ammoniak zersetzt (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 19). Läßt sich nicht diazotieren (ST., *B.* **18**, 2318). Fügt man Kaliumnitrit zur gekühlten mineralsauren Lösung von Thiophenin und kocht darauf am Rückflußkühler, so wird neben viel Harz eine geringe Menge 5(?)-Nitro-thienol (s. u.) gebildet (ST., *B.* **18**, 2319). Beim Erhitzen von salzsaurem Thiophenin mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 250—280° erfolgt Verkohlung und Bildung von Methylmercaptan (ST., *B.* **18**, 2319). Thiophenin reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung unter Bildung von Benzolazothiophenin (Syst. No. 2476) (ST., *B.* **18**, 2317). — $C_4H_5NS + HCl$ (ST., *B.* **18**, 2316). Nadeln. — $2C_4H_5NS + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle. Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (ST., *B.* **18**, 1491).

2-[Carbäthoxy-imino]-thiophen-dihydrid-(2.3) bezw. 2-[Carbäthoxy-amino]-thiophen, α-Thienyl-carbamidsäure-äthylester, α-Thienyl-urethan $C_7H_9O_2NS$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N{:}\overset{\displaystyle H_2C\text{—}CH}{C\cdot S\cdot CH}$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot\overset{\displaystyle HC\text{—}CH}{C\cdot S\cdot CH}$. *B.* Beim Kochen von Thiophen-carbonsäure-(2)-azid (Syst. No. 2574) mit absol. Alkohol (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 16). — Nadeln (aus Ligroin). F: 48°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, schwer in Wasser. — Wird durch Säuren vollkommen zersetzt, ohne Bildung von Thiophenin.

2-[Anilinoformyl-imino]-thiophen-dihydrid-(2.3) bezw. 2-[ω-Phenyl-ureido]-thiophen, N-Phenyl-N'-α'-thienyl-harnstoff $C_{11}H_{10}ON_2S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}\overset{\displaystyle H_2C\text{—}CH}{C\cdot S\cdot CH}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot\overset{\displaystyle HC\text{—}CH}{C\cdot S\cdot CH}$. *B.* Beim Erwärmen von Thiophen-carbonsäure-(2)-azid mit Anilin (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 16). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215° (Zers.). Leicht löslich in warmem Äther, Benzol, kaltem Aceton und absol. Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin.

N.N'-Carbonyl-bis-[2-imino-thiophen-dihydrid-(2.3)] bezw. N.N'-Carbonyl-bis-[2-amino-thiophen], N.N'-Di-α-thienyl-harnstoff $C_9H_8ON_2S_2$ = $\overset{\displaystyle HC\text{—}CH_2}{HC\cdot S\cdot C}{:}N\cdot CO\cdot N{:}\overset{\displaystyle H_2C\text{—}CH}{C\cdot S\cdot CH}$ bezw. $\overset{\displaystyle HC\text{—}CH}{HC\cdot S\cdot C}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot\overset{\displaystyle HC\text{—}CH}{C\cdot S\cdot CH}$. *B.* Man überschichtet 3 g Thiophen-carbonsäure-(2)-azid mit 50 ccm Wasser, erwärmt vorsichtig am Rückflußkühler und kocht schließlich noch ½ Stunde (C., TH., *J. pr.* [2] **65**, 17). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 224°. Leicht löslich in Eisessig, absol. Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Benzol.

5(?)-Nitro-2-oxo-thiophen-dihydrid-(2.3) bezw. 5(?)-Nitro-2-oxy-thiophen, 5(?)-Nitro-thienol $C_4H_3O_3NS$ = $\overset{\displaystyle H_2C\text{—}CH}{OC\cdot S\cdot C\cdot NO_2\,(?)}$ bezw. $\overset{\displaystyle HC\text{—}CH}{HO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot NO_2\,(?)}$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben viel Harz durch Versetzen einer eiskalten Lösung von salzsaurem Thiophenin mit Kaliumnitrit und Aufkochen der Lösung (STADLER, *B.* **18**, 2319). — Nadeln (aus Wasser). F: 115—116°. Löslich in Wasser, Äther und mit gelber Farbe in Alkalien.

2-Thion-thiophen-dihydrid-(2.3) bezw. 2-Sulfhydryl-thiophen, 2-Mercapto-thiophen, α-Thienyl-mercaptan $C_4H_4S_2$ = $\overset{\displaystyle H_2C\text{—}CH}{SC\cdot S\cdot CH}$ bezw. $\overset{\displaystyle HC\text{—}CH}{HS\cdot C\cdot S\cdot CH}$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit „Phosphortrisulfid" (V. MEYER, NEURE, *B.* **20**, 1756). Beim Eintragen von thiophensulfinsaurem Zink (Syst. No. 2627) in Zink und Salzsäure (BIEDERMANN, *B.* **19**, 1616). — Gelbliches, höchst unangenehm riechendes Öl. Kp: 166°; mit Wasserdämpfen flüchtig (B.). Oxydiert sich allmählich an der Luft (B.). Verbindet sich mit Diazokörpern unter Bildung von Farbstoffen (B.). Versetzt man α-Thienylmercaptan mit gepulverter p-Diazobenzolsulfonsäure und fügt wenig Wasser hinzu, so erfolgt stürmische Gasentwicklung (M., N.). — $AgC_4H_3S_2$. Gelber Niederschlag (M., N.).

2. ***2-Oxo-furan-dihydrid-(2.5), Buten-(2)-olid-(4.1), $\Delta^{\alpha.\beta}$-Crotonlacton, Crotonlacton schlechthin*** $C_4H_4O_2$ = $\overset{\displaystyle HC{=\!=}CH}{H_2C\cdot O\cdot CO}$. *B.* s. bei γ-Oxy-crotonsäure, Bd. III, S. 376. Entsteht auch beim Erhitzen von β.γ-Dioxy-buttersäure (Bd. III, S. 398) im Vakuum, neben β-Oxy-butyrolacton (Syst. No. 2506) und anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **146**, 1283; *Bl.* [4] **3**, 835; vgl. FICHTER, SONNENBORN, *B.* **35**, 942). — Etwas dickliche Flüssigkeit. F: 4° (LESPIEAU, *C. r.* **138**, 1051; *Bl.* [3] **33**, 466). Kp_{12}: 92—93° (C.); Kp_{13}: 95—96°; löslich in Wasser, scheidet sich aus dieser Lösung durch Zusatz von Kaliumcarbonat wieder ab; reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; entfärbt Brom nur sehr langsam; liefert bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure β.γ-Dibrom-buttersäure (Bd. II, S. 285)

(L., *C. r.* **138**, 1051; *Bl.* [3] **33**, 466). Gibt bei der Einw. von Bariumpermanganat Erythronsäurelacton (Syst. No. 2527) (L., *C. r.* **141**, 43; *Bl.* [4] **1**, 1114).

3-Chlor-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), α-Chlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_3O_2Cl$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}CCl\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Man löst 3.5-Dichlor-brenzschleimsäure oder 4.5-Dichlor-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574), verteilt in 25 Tln. Wasser, in Soda, gießt 2 Mol.-Gew. Brom hinzu und läßt über Nacht stehen; das hierbei gebildete Öl behandelt man mit Zinkstaub und 80%/₀iger Essigsäure (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 196, 291). Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-brenzschleimsäure mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (HILL, JACKSON, *Am.* **12**, 118). — Prismen (aus Ligroin). F: 52—53° (H., J.; H., C.).

4-Chlor-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), β-Chlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_3O_2Cl$ = $\begin{matrix}ClC{=\!=}CH\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinkstaub in eine abgekühlte Lösung von 1 Tl. α.β-Dichlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton in 2 Tln. 80%iger Essigsäure (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 289). Beim Kochen von 3.5-Dichlor-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit Schwefelsäure (D: 1,43) (H., C., *Am.* **16**, 290). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 25—26°. Kp_{18}: 124—125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, wenig in Ligroin.

3.4-Dichlor-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dichlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_2O_2Cl_2$ = $\begin{matrix}ClC{=\!=}CCl\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Mucochlorsäure-bromid (Bd. III, S. 728) mit Zinnchlorür und Salzsäure (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 285). Beim Behandeln von 3.4-Dichlor-brenzschleimsäure in Wasser mit Brom (H., C., *Am.* **16**, 286). Beim Kochen von Trichlorbrenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit 50%iger Schwefelsäure (H., C., *Am.* **16**, 286). — Nadeln (aus Ligroin) sechsseitige Tafeln (aus Äther bei langsamem Verdampfen). F: 50—51°. Kp_{18}: 114—115°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform und Benzol. — Konz. Salpetersäure wirkt langsam ein und erzeugt Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid bei 100° erhält man β-Chlor-α-jod-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 251). Mit Zinkstaub und 80%iger Essigsäure entsteht β-Chlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton. Liefert in 50%igem Alkohol mit Anilin β-Chlor-α-phenylimino-butyrolacton bezw. β-Chlor-α-anilino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Syst. No. 2475).

3.4.5-Trichlor-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), α.β.γ-Trichlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4HO_2Cl_3$ = $\begin{matrix}ClC{=\!=}CCl\\ ClHC\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. Vgl. hierzu Mucochlorsäure-chlorid, Bd. III, S. 728.

3.4.5.5-Tetrachlor-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), Tetrachlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4O_2Cl_4$ = $\begin{matrix}ClC{=\!=}CCl\\ Cl_2C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. Vgl. hierzu Dichlormaleinsäure-dichlorid, Bd. II, S. 754, sowie die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches erschienene Arbeit von LEDER, *J. pr.* [2] **130**, 258, 264.

3-Brom-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), α-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_3O_2Br$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}CBr\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinkstaub in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Tl. Brommaleinsäure-dibromid (Bd. II, S. 756) und 1,5 Tln. 80%iger Essigsäure (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 278). Man löst γ-Oxy-tetrolsäure (Bd. III, S. 390) in Wasser und sättigt die Lösung durch einen raschen Bromwasserstoffstrom (LESPIEAU, VIGNIER, *C. r.* **148**, 421). Entsteht neben anderen Produkten in sehr kleiner Menge beim Behandeln von Brenzschleimsäure-tetrabromid (Syst. No. 2572) mit konzentriertem alkoholischem Natron (HILL, SANGER, *A.* **232**, 71; vgl. H., C., *Am.* **16**, 279). Entsteht in kleiner Menge auch beim Behandeln von 3-Brom-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit Bromwasser (H., C., *Am.* **16**, 279). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 77° (H., C.; L., V.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff und Ligroin (H., C.; H., S.). — Leicht löslich in wäßr. Alkalien unter Zersetzung (H., S.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure (H., S.). Die Einw. von Brom führt je nach den Bedingungen zu wechselnden Mengen von α.β-Dibrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 251) und Mucobromsäure-bromid (Bd. III, S. 730) (H., C.). α-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton liefert in verd. Alkohol mit Anilin α-Phenylimino-butyrolacton bezw. α-Anilino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Syst. No. 2475) (H., C.).

4-Brom-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), β-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_3O_2Br$ = $\begin{matrix} BrC{=\!=}CH \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von 3.5-Dibrom-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit konz. Bromwasserstoffsäure (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 211). Entsteht besser beim Eintragen der berechneten Menge Zinkstaub in die abgekühlte Lösung von 1 Tl. α.β-Dibrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.) in 1 Tl. 80%iger Essigsäure unter Kühlung; man erwärmt schließlich und fällt die filtrierte Lösung durch Wasser (H., C., *Am.* **16**, 211). — Prismen (aus Alkohol). F: 58°. Kp_{18}: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Verbindet sich bei mehrtägigem Stehen direkt mit 1 Mol.-Gew. Brom zu α.β.β-Tribrom-butyrolacton (S. 234); beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° entsteht Mucobromsäure-bromid (Bd. III, S. 730).

3.4-Dichlor-5-brom-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dichlor-γ-brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4HO_2Cl_2Br$ = $\begin{matrix} ClC{=\!=}CCl \\ BrHC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. Vgl. hierzu Mucochlorsäure-bromid, Bd. III, S. 728.

3.4-Dibrom-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dibrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_2O_2Br_2$ = $\begin{matrix} BrC{=\!=}CBr \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Dibrommaleinsäure-dibromid (Bd. III, S. 938) mit Zinnchlorür und Salzsäure (HILL, CORNELISON, *Am.* **16**, 208). In sehr geringer Menge durch längeres Erhitzen von α.β-Dibrom-γ-oxy-crotonsäure (Bd. III, S. 376) auf 150° (LESPIEAU, VIGNIER, *C. r.* **146**, 296). Durch Sättigen der wäßr. Lösung der α.β-Dibrom-γ-oxy-crotonsäure mit Bromwasserstoff und Eindunsten der Flüssigkeit im Vakuum über Ätzkali (L., V., *C. r.* **148**, 420). In sehr geringer Menge aus γ-Oxy-tetrolsäure (Bd. III, S. 390) und 1 Mol.-Gew. Brom bei —10° in Gegenwart von Äther unter Lichtabschluß, neben α.β-Dibrom-γ-oxy-crotonsäure (Bd. III, S. 376) (L., V., *C. r.* **146**, 295). Man verrührt eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Jod und Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) und erhitzt auf dem Wasserbad unter Rückfluß; nach Verflüssigung der Masse destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser (H., C., *Am.* **16**, 201). Entsteht ferner beim Behandeln von Mucobromsäure-bromid mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (H., C., *Am.* **16**, 202). Bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom auf 3.4-Dibrom-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) in Wasser (TÖNNIES, *B.* **12**, 1203; HILL, SANGER, *A.* **232**, 86; H., CORNELISON, *Am.* **16**, 204). Aus Tribrombrenzschleimsäure durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (D: 1,43) auf 130° oder durch Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure (H., C., *Am.* **16**, 200). Aus α-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 250) durch Einw. von Brom (H., C., *Am.* **16**, 280). — Täfelchen oder Prismen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 90—91° (H., C., *Am.* **16**, 203), 91° (L., V., *C. r.* **146**, 296). Kp_{18}: 145° (H., C., *Am.* **16**, 203). Löslich in 30—40 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und siedendem Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol (H., C., *Am.* **16**, 203). — Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) entstehen Mucobromsäure und Dibrommaleinsäure (Bd. II, S. 756) (H., C., *Am.* **16**, 206). α.β-Dibrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton wird von Zinkstaub in 80%iger Essigsäure in β-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton übergeführt (H., C., *Am.* **16**, 211). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 100° Mucobromsäure-bromid, beim Erhitzen mit überschüssigem Brom Dibrommaleinsäure-dibromid (H., C., *Am.* **16**, 207). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure β-Brom-α-jod-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 252) (H., C., *Am.* **16**, 209). Liefert in verd. Alkohol mit Anilin β-Brom-α-phenylimino-butyrolacton bezw. β-Brom-α-anilino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Syst. No. 2475) (H., C., *Am.* **16**, 208).

3.4.5-Tribrom-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), α.β.γ-Tribrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4HO_2Br_3$ = $\begin{matrix} BrC{=\!=}CBr \\ BrHC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. Vgl. hierzu Mucobromsäure-bromid, Bd. III, S. 730.

3.4.5.5-Tetrabrom-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), Tetrabrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4O_2Br_4$ = $\begin{matrix} BrC{=\!=}CBr \\ Br_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. Vgl. hierzu Dibrommaleinsäure-dibromid, Bd. III, S. 938.

4-Chlor-3-jod-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), β-Chlor-α-jod-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_2O_2ClI$ = $\begin{matrix} ClC{=\!=}CI \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Mucochlorsäure-bromid (Bd. III, S. 728) oder von α.β-Dichlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 250) mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Kaliumjodid und rotem Phosphor auf 100° (H., C., *Am.* **16**, 288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

4-Brom-3-jod-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), β-Brom-α-jod-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_4H_2O_2BrI = \frac{BrC{=}CI}{H_2C\cdot O\cdot CO}$. *B.* Durch Erhitzen von Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) mit Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (H., C., *Am.* **16**, 209). Bei kurzem Kochen von Mucobromsäure-bromid (Bd. III, S. 730) oder von α.β-Dibrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton mit Jodwasserstoff (H., C., *Am.* **16**, 209). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und in siedendem Alkohol. — Wird von Zinkstaub und Essigsäure in β-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton umgewandelt. Liefert mit Anilin in verdünnter alkoholischer Lösung β-Brom-α-phenylimino-butyrolacton bezw. β-Brom-α-anilino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Syst. No. 2475).

2. Oxo-Verbindungen $C_5H_6O_2$.

1. ***5-Oxo-2-methyl-furan-dihydrid-(4.5), Penten-(2)-olid-(2.5), γ-Methyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton, α-Angelicalacton*** $C_5H_6O_2 = \frac{H_2C{-}CH}{OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Entsteht neben β-Angelicalacton (S. 253) bei der Destillation von Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) (Wolff, *A.* **229**, 249). Bei der trocknen Destillation von γ-Acetoxy-γ-valerolacton („Acetyllävulinsäure", Syst. No. 2506) unter etwa 200—230 mm Druck (Thiele, Tischbein, Lossow, *A.* **319**, 184). Bei der Destillation des β-Angelicalactons (W., *A.* **229**, 250, 254). — *Darst.* Man unterwirft je 15—20 g Lävulinsäure einer sehr langsamen, 3—4 Stunden dauernden Destillation, schüttelt die im Destillat befindliche untere Schicht mit einer konz. Lösung von Kaliumcarbonat, hebt sodann das Öl sofort ab, wäscht es mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und fraktioniert es wiederholt (Wolff, *A.* **229**, 251). Darstellung aus Acetyllävulinsäure: Th., Ti., Lo., *A.* **319**, 184. — Wasserhelle Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° zu Nadeln, die bei 18—18,5° schmelzen und sich an der Luft sehr rasch verflüchtigen (W.). Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 167° (W.). Kp_{12}: 55—56° (Th., Ti., Lo.). Löst sich bei 15° in 20—22 Tln. Wasser und wird aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt (W.). — Wird beim Erwärmen mit 5—8% trocknem bromwasserstoffsaurem Diäthylanilin im Wasserbade, sowie beim Erhitzen mit Triäthylamin (weniger vorteilhaft mit Piperidin oder Diäthylamin) in β-Angelicalacton umgelagert; Anilin bewirkt keine Umlagerung, Ammoniumacetat eine solche nur in geringem Maße (bei 4-stündigem Erhitzen) (Th., Ti., Lo.). Reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung sofort sehr stark (Th., Ti., Lo.). Bei der Oxydation von α-Angelicalacton mit Kaliumpermanganat ließ sich kein Dioxyvalerolacton isolieren (Th., Ti., Lo.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in auf 0° abgekühltes α-Angelicalacton erhält man γ-Chlor-γ-valerolacton (S. 236) (W.). α-Angelicalacton liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff im Kältegemisch β.γ-Dibrom-γ-valerolacton (S. 237) (W.). Wird von kaltem Wasser sehr langsam, beim Kochen damit schon in 5 Stunden in Lävulinsäure umgewandelt; dieselbe Umwandlung erfolgt auch rasch durch kaltes Barytwasser oder wäßr. Salzsäure (W.). Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf α-Angelicalacton erhält man Lävulinsäureamid (Bd. III, S. 676) (W.). α-Angelicalacton kondensiert sich mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu γ.γ-Diphenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 687) (Eijkman, *Chemisch Weekblad* **4**, 733; *C.* **1907** II, 2046). Läßt sich durch Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Diäthylamin oder Piperidin und Kochen des Reaktionsproduktes mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung in α-Benzal-lävulinsäure (Bd. X, S. 735) überführen (Th., Ti., Lo.). Liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von methylalkoholischem Kali α.δ-Dibenzal-lävulinsäure (in Bd. X, S. 782 als α.δ- oder α.β-Dibenzallävulinsäure aufgeführt) (Th., Ti., Lo.; vgl. Sen, Roy, *C.* **1930** II, 2126). Reagiert mit Anisaldehyd in Gegenwart einiger Tropfen Diäthylamin oder Triäthylamin unter Bildung von γ-Methyl-α-anisal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (Syst. No. 2512) (Th., Ti., Lo.). Verbindet sich mit Essigsäure zu γ-Acetoxy-γ-valerolacton (Bredt, *A.* **256**, 322). Wird durch alkoh. Kali intensiv orange gefärbt (Th., Ti., Lo.).

5-Oxo-2-methyl-thiophen-dihydrid-(4.5) bezw. 5-Oxy-2-methyl-thiophen, Thiotenol $C_5H_6OS = \frac{H_2C{-}CH}{OC\cdot S\cdot C\cdot CH_3}$ bezw. $\frac{HC{-}CH}{HO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Destillieren von 3 Tln. Lävulinsäure mit 2 Tln. Phosphorpentasulfid; man reinigt das Produkt durch Destillieren mit Wasserdampf, Lösen des Destillates in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure (Kues, Paal, *B.* **19**, 555). — Unangenehm riechendes Öl. Färbt sich am Licht und an der Luft nach wenigen Stunden gelb bis braun. Erstarrt im Gemisch aus Äther und fester Kohlensäure. Siedet unter starker Zersetzung bei 200—202°. Kp_{40}: 85°. Schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Äther; löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus durch Säuren

(sogar Kohlendioxyd) gefällt. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Gibt mit Isatin und Schwefelsäure eine bordeauxrote Färbung. Liefert bei der Einw. von „Phosphortrisulfid" 2-Methyl-thiophen (S. 37). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Thiotenolacetat (S. 111).

2. ***5-Oxo-2-methyl-furan-dihydrid-(2.5), Penten-(2)-olid-(4.1), γ-Methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton, β-Angelicalacton*** $C_5H_6O_2$ = HC═CH / OC·O·CH·CH_3. *B.* Neben α-Angelicalacton (S. 252) bei der Destillation von Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) (WOLFF, *A.* **229**, 249). Aus α-Angelicalacton durch 20—40-stündiges Erhitzen mit 5—8% trocknem bromwasserstoffsaurem Diäthylanilin im Wasserbade, besser durch 3-stündiges Erwärmen mit etwas Triäthylamin im Wasserbade (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 191). — *Darst.* Man destilliert 25—30 g Lävulinsäure $1^1/_2$—2 Stunden so, daß die Hälfte der Säure sich unverändert im Destillat befindet, schüttelt die im Destillat befindliche untere Schicht mit einer konz. Kaliumcarbonatlösung, hebt sodann die Ölschicht sofort ab und wäscht sie mit Wasser bis zur neutralen Reaktion; bei der nun folgenden Vakuumdestillation geht unter einem Druck von 25 mm bei 48—65° in der Hauptsache α-Angelicalacton über, bei 72—90° hauptsächlich β-Angelicalacton; man kocht diese Fraktion 4 Stunden mit Wasser (α-Angelicalacton geht hierbei in Lävulinsäure über), neutralisiert mit Calciumcarbonat und äthert das Lacton aus (WOLFF, *A.* **229**, 255). — Wasserhelles Öl, das bei —17° nicht erstarrt (W.). Destilliert an der Luft unter 751 mm Druck bei 208—209°, dabei teilweise in α-Angelicalacton übergehend (W.). Kp_{25}: 83—84° (W.); Kp_{15}: 89° (TH., TI., LO.). D^0: 1,1084 (W.). Mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen (W.). β-Angelicalacton wird beim Erhitzen mit Triäthylamin zum kleinen Teil wieder in α-Angelicalacton umgelagert (TH., TI., LO.). Reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung sofort (TH., TI., LO.). Bei der Oxydation mit verdünnter, Magnesiumsulfat enthaltender Kaliumpermanganatlösung entsteht α.β-Dioxy-γ-valerolacton (Syst. No. 2527) (TH., TI., LO.). Verbindet sich nicht mit Chlorwasserstoff (W.). Addiert Brom viel langsamer als α-Angelicalacton (W.). Wandelt sich bei 5-tägigem Kochen mit Wasser nur unvollständig in Lävulinsäure um (W.). Wird von Barytwasser bei 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in Lävulinsäure umgewandelt (W.). Liefert mit Anisaldehyd in Gegenwart einiger Tropfen Diäthylamin oder Triäthylamin γ-Methyl-α-anisal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (Syst. No. 2512), jedoch in geringerer Ausbeute als das α-Angelicalacton (TH., TI., LO.). Gibt mit alkoh. Kali eine tieforangerote Färbung (TH., TI., LO.).

3.4-Dichlor-5-oxo-2-methyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dichlor-γ-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_5H_4O_2Cl_2$ = ClC═CCl / OC·O·CH·CH_3. *B.* Aus Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) und Methylmagnesiumjodid in Äther (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* **38**, 3984). — Leicht flüssiges, in Kältemischung erstarrendes Öl. Kp_{22}: 120°.

3.4-Dibrom-5-oxo-2-methyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dibrom-γ-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_5H_4O_2Br_2$ = BrC═CBr / OC·O·CH·CH_3. *B.* Aus Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) und Methylmagnesiumjodid in Äther (S., MA., ME., *B.* **38**, 3983). — Nadeln (aus Wasser). F: 69,5°.

3. ***2-Oxo-3-methyl-furan-dihydrid-(2.5), 2-Methyl-buten-(2)-olid-(4.1), α-Methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_5H_6O_2$ = HC═C·CH_3 / H_2C·O·CO.

4-Chlor-2-oxo-3-methyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Chlor-α-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Tetrinsäurechlorid) $C_5H_5O_2Cl$ = ClC═C·CH_3 / H_2C·O·CO. *B.* Man behandelt β-Oxo-α-methyl-butyrolacton bezw. β-Oxy-α-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Tetrinsäure) (Syst. No. 2475) in Gegenwart von Chloroform mit Phosphorpentachlorid, destilliert unter vermindertem Druck, wäscht das hierbei erhaltene gelbe Öl mit Wasser und fraktioniert; das unter 26 mm Druck bei 106,5—107,5° übergehende Öl scheidet im Kältegemisch β-Chlor-α-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton krystallinisch ab (FREER, *Am.* **17**, 795; vgl. DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 462; *Bl.* [2] **33**, 524; PAWLOW, Ж. **17** II, 35; *B.* **18** Ref., 182). — Prismen (aus Äther). F: 30°.

3. Oxo-Verbindungen $C_6H_8O_2$.

1. ***6-Oxo-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid-(5.6), Hexen-(2)-olid-(2.6)*** $C_6H_8O_2$ = H_2C·CH_2·CH / OC—O—C·CH_3. *B.* Durch Kochen der wasserfreien γ-Acetyl-buttersäure

(Bd. III, S. 685) mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A*. **294**, 319). — Farblose Flüssigkeit. Zieht an feuchter Luft Wasser an unter Bildung der γ-Acetyl-buttersäure. Kp: 194—195°. Mischbar mit Alkohol, Äther; wenig löslich in kalter Natronlauge. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge γ-Acetyl-buttersäure. Liefert beim Schütteln mit der doppelten Menge konzentriertem wäßrigem Ammoniak γ-Acetyl-buttersäure-amid (Bd. III, S. 686). Beim Erhitzen mit p-Toluidin auf dem Wasserbad entsteht γ-Acetyl-buttersäure-p-toluidid (Bd. XII, S. 970).

2. ***5-Oxo-3-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(5.6) (?)*** $C_6H_8O_2$ = $\frac{OC\cdot CH:C\cdot CH_3}{H_2C-O-CH_2}$ (?). Ist nach EVANS, *Am*. **35**, 142 vielleicht 5-Oxo-2-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(5.6) $\frac{OC\cdot CH:CH}{H_2C-O-CH\cdot CH_3}$. — *B.* Durch langsames Zutropfen von Acetol-acetat (Bd. II, S. 155) zu einer kochenden gesättigten Lösung von Bariumhydroxyd (PERATONER, LEONARDI, *G*. **30** I, 567). — Farblose Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Erstarrt nicht bei —15°; Kp: 185° (Zers.); Kp_{20}: 105°; flüchtig mit Wasserdämpfen; schwerer als Wasser (P., L.). Löslich in Wasser und in organischen Solvenzien (P., L.). — Reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung (P., L.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat oder Chromsäure Essigsäure (P., L.). Liefert mit Brom ein nicht näher untersuchtes Dibromid (P., L.). Reagiert nicht mit Säurechloriden (P., L.). Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht das Tris-phenylhydrazon des 2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-dials-(1.5)(?) (Bd. XV, S. 180) (P., L.).

Semicarbazon $C_7H_{11}O_2N_3$ = $\frac{H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C\cdot CH:C\cdot CH_3}{H_2C-O-CH_2}$ (?). *B.* Bei der Einw. von essigsaurem Semicarbazid auf 5-Oxo-3-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(5.6) (?) (P., L., *G*. **30** I, 570). — Schmilzt gegen 190°. — Liefert bei Behandlung mit Alkohol eine bei 231° schmelzende Verbindung.

3. ***5-Oxo-2-äthyl-furan-dihydrid-(2.5), Hexen-(2)-olid-(4.1), γ-Äthyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_6H_8O_2$ = $\frac{HC{=}CH}{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_2H_5}$.

3.4-Dichlor-5-oxo-2-äthyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dichlor-γ-äthyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_6H_6O_2Cl_2$ = $\frac{ClC{=}CCl}{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B*. **38**, 3985). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch. Kp: 226°; Kp_{11}: 109—110°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien, außer in Wasser und Ligroin. Die Dämpfe reizen die Augen- und Nasenschleimhäute.

3.4-Dibrom-5-oxo-2-äthyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dibrom-γ-äthyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_6H_6O_2Br_2$ = $\frac{BrC{=}CBr}{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (S., MA., ME., *B*. **38**, 3984). — Prismen (aus Ligroin). F: 51,5°. Unlöslich in kaltem Wasser.

4. ***5-Oxo-2.2-dimethyl-furan-dihydrid-(2.5), 2-Methyl-penten-(3)-olid-(2.5), γ.γ-Dimethyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton, Terelactonsäurelacton*** $C_6H_8O_2$ = $\frac{HC{=}CH}{OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* s. bei γ-Oxy-γ.γ-dimethyl-crotonsäure, Bd. III, S. 379. — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 10—12°; Kp: 210° (korr.) (FITTIG, GEISLER, *A*. **208**, 49). Löslich in 4 Vol. kalten Wassers; wird aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt (F., G.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Terelactonsäure (F., G.). Verbindet sich langsam mit Brom (F., G.).

5. ***5-Oxo-2.4-dimethyl-furan-dihydrid-(4.5), 2-Methyl-penten-(3)-olid-(4.1), α.γ-Dimethyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_6H_8O_2$ = $\frac{CH_3\cdot HC{-}CH}{OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3}$ oder ***5-Oxo-2.4-dimethyl-furan-dihydrid-(2.5), 2-Methyl-penten-(2)-olid-(4.1), α.γ-Dimethyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_6H_8O_2$ = $\frac{CH_3\cdot C{=}CH}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3}$ oder Gemisch beider. *B.* Bei der Destillation von α-Methyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 689) (SPRANKLING, *Soc*. **71**,

1163; BÉHAL, *C. r.* **132**, 343; *Bl.* [3] **25**, 245). Neben dem Dilacton nebenstehender Formel (Syst. No. 2760) bei der Destillation von α-Oxy-α.γ-dimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2624) (FITTIG, KRAUS, *A.* **353**, 21; vgl. ZELINSKY, *B.* **24**, 4010). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 205—206° (BÉ.), 205—207° (F., K.), 210—214° (SP.). D°: 1,0588 (BÉ.). In Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit löslich (F., K.). Bei 0° und 100° leichter in Wasser löslich als bei dazwischen liegenden Temperaturen (SP.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumcarbonat ausgeschieden (F., K.). Beim Kochen mit Basen entstehen Salze der α-Methyl-lävulinsäure (BÉ.; F., K.).

OC——O
$CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3$
O——CO

6. ***Hexen-(2)-olid-(4.1 oder 5.1), Parasorbinsäure*** $C_6H_8O_2$ = HC═CH / OC·O·CH·C_2H_5 oder HC:CH·CH_2 / OC—O—CH·CH_3. *V.* In den reifenden und reifen Vogelbeeren (HOFMANN, *A.* **110**, 129; DOEBNER, *B.* **27**, 345). — *Darst.* Man sättigt den Saft der Beeren unvollständig mit Kalkmilch bei Siedehitze und dampft die vom ausgeschiedenen äpfelsauren Calcium getrennte Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Soda auf dem Wasserbade ein; den Rückstand versetzt man mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure und destilliert die Parasorbinsäure im Dampfstrome über (D.). — Öl. Siedet unter 755 mm Druck bei 221° (nicht ganz unzersetzt) (H.); Kp_{30}: 136° (D.). D^{15}: 1,068 (H.); D^{21}: 1,0628 (D.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol und Äther (H.; D.). $[\alpha]_D$: +40,8° (MAERCKER bei D., *B.* **27**, 348). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 758,4 Cal. (STOHMANN bei D., *B.* **27**, 348). — Gibt bei der Destillation eine geringe Menge Harz, aus dem mit Barytwasser ein amorphes Salz $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2$ gewonnen werden kann (D.). Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Oxalsäure oxydiert (D.). Nimmt in Schwefelkohlenstofflösung 1 Mol.-Gew. Brom auf (D.). Geht beim Erwärmen mit festem Kali oder mit konz. Schwefelsäure sowie beim Kochen mit starker Salzsäure in Sorbinsäure (Bd. II, S. 483) über (H.). Gibt beim Kochen mit Barytwasser ein nicht näher beschriebenes amorphes Bariumsalz $Ba(C_6H_9O_3)_2$ (D.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Parasorbinsäure erhält man Sorbinsäure-äthylester (D.)

4. Oxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxo-5.5-dimethyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(5.6), 2.2-Dimethyl-penten-(3)-olid-(1.5)*** $C_7H_{10}O_2$ = $(CH_3)_2C\cdot CH:CH$ / H_2C—O—CO. *B.* s. bei 2.2-Dimethyl-penten-(3)-ol-(1)-säure-(5), Bd. III, S. 381. — Weiße Nädelchen. F: 177°; löslich in Äther, warmem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol (SILBERSTEIN, *M.* **25**, 13).

2. ***5-Oxo-2-isopropyl-furan-dihydrid-(2.5), 2-Methyl-hexen-(4)-olid-(3.6), γ-Isopropyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_7H_{10}O_2$ = HC═CH / OC·O·CH·$CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 134. — *B.* Neben anderen Produkten durch ca. 24-stündiges Kochen von β.γ-Dibrom-isoamylessigsäure (Bd. II, S. 343) mit 20—50 Tln. Wasser (FITTIG, WOLFF, *A.* **288**, 181). Durch Destillation des β-Oxy-γ-isopropyl-butyrolactons (Syst. No. 2506) (F., SILBERSTEIN, *A.* **283**, 274). — In Kältemischung nicht erstarrendes Öl. Kp: 225—230°; schwer löslich in Wasser (F., S.). — Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 698) (F., S.).

3. ***5-Oxo-3-methyl-2-äthyliden-furantetrahydrid, 3-Methyl-hexen-(4)-olid-(4.1), β-Methyl-γ-äthyliden-butyrolacton*** $C_7H_{10}O_2$ = H_2C——CH·CH_3 / OC·O·C:CH·CH_3. *B.* Beim Erwärmen der sodaalkalischen Lösung der β-Methyl-γ-[α-brom-äthyl]-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) (v. PECHMANN, *B.* **33**, 3336). — Öl. Kp: 247°; Kp_{26}: 127°. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht β.δ-Dimethyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 699).

4. ***5-Oxo-2-methyl-4-äthyl-furan-dihydrid-(4.5 oder 2.5), γ-Methyl-α-äthyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$ oder $\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_7H_{10}O_2$ = $C_2H_5\cdot HC$——CH / OC·O·C·CH_3 (‖) oder $C_2H_5\cdot C$═CH / OC·O·CH·CH_3. Zur Frage der Konstitution vgl. THIELE, *A.* **319**, 144; THIELE, WEDE-

MANN, *A.* **347**, 132. — *B.* Durch längeres Erhitzen von α-Äthyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 701) auf 230° (THORNE, *Soc.* **39**, 343). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 219°; D^{20}: 1,0224; löslich in Alkohol und Äther (THO.). Bei 0° und 100° leichter löslich in Wasser als zwischen 0° und 100° (SPRANKLING, *Soc.* **71**, 1161).

5. ***5-Oxo-2.4.4-trimethyl-furan-dihydrid-(4.5), 2.2-Dimethyl-penten-(3)-olid-(4.1), α.α.γ-Trimethyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_7H_{10}O_2$ = $(CH_3)_2C$——CH / OC·O·C·CH_3. *B.* Durch Destillation der Mesitonsäure (Bd. III, S. 702) (PINNER, *B.* **15**, 579). Beim Kochen von β-Brom-α.α.γ-trimethyl-butyrolacton (S. 242) mit Chinolin (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 994). — Große durchsichtige Prismen. F: 24°; Kp: 167°; schwer löslich in Wasser (P.). — Geht beim Kochen mit Kalilauge wieder in Mesitonsäure über (P.). Verbindet sich sehr heftig mit Brom (P.).

6. ***2-Oxo-3.3.4-trimethyl-furan-dihydrid-(2.3), 2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-olid-(4.1), α.α.β-Trimethyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_7H_{10}O_2$ = CH_3·C——C$(CH_3)_2$ / HC·O·CO. *B.* Durch Destillation von β.γ-Dibrom-α.α.β-trimethyl-buttersäure (Bd. II, S. 346) neben β-Brom-α.α.β-trimethyl-butyrolacton (S. 243); zur Reinigung löst man das Produkt in 1 Vol. Äther und 2 Vol. Petroläther, kühlt die Lösung auf —80° ab und sammelt das auskrystallisierende Lacton (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 995). Durch Kochen des β-Brom-α.α.β-trimethyl-butyrolactons mit Chinolin (B., C., *C. r.* **141**, 41). — Erstarrt in starker Kälte, F: ca. —25°; Kp_8: 58°; Kp_{12}: 65°; Kp: 174° (B., C., *Bl.* [3] **35**, 996). — Geht unter dem Einfluß von 20%iger Kalilauge bei 70° in γ-Oxy-α.α.β-trimethyl-butyrolacton (Syst. No. 2506) über (B., C., *C. r.* **141**, 41).

7. ***2-Oxo-3.3-dimethyl-4-methylen-furantetrahydrid, α.α-Dimethyl-β-methylen-butyrolacton*** $C_7H_{10}O_2$ = CH_2:C——C$(CH_3)_2$ / H_2C·O·CO. *B.* s. bei γ-Oxy-α.α-dimethyl-β-methylen-buttersäure, Bd. III, S. 381. — Öl, schwer löslich in Wasser; mit Wasserdampf flüchtig; entfärbt sofort alkalische Permanganatlösung (NOYES, *Am.* **33**, 361).

8. ***Lacton der Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), Lacton der 3-Oxy-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 5) durch Destillation (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 488). — Nadeln (aus Petroläther). Kp_{20}: 125—130°. — Gibt mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure niedrigschmelzende 3-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 9).

[Formel: O——CO / H_2C<CH·CH_2 / CH_2·CH_2>CH]

Lacton der 2-Brom-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) $C_7H_9O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Scheidet sich aus beim Erwärmen von 2.3-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 10) mit überschüssiger Sodalösung (ASCHAN, *A.* **271**, 249). — Prismen (aus Benzol + Ligroin oder Alkohol + Wasser). F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

[Formel: O——CO / H_2C<CH·CHBr / CH_2—CH_2>CH]

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_2$.

1. ***6-Oxo-2.4.4-trimethyl-[1.4-pyran]-dihydrid-(5.6), 3.3-Dimethyl-hexen-(4)-olid-(5.1)*** $C_8H_{12}O_2$ = H_2C·C$(CH_3)_2$·CH / OC——O——C·CH_3. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Isoacetophorons (Bd. VII, S. 65) mit verd. Permanganat (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 179). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{14}: 80°. — Wird durch heißes Wasser und heiße Sodalösung nicht verändert. Reduziert $KMnO_4$; addiert Brom. Konz. Kalilauge löst erst bei 40—50°; beim Ansäuern wird β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure (Bd. III, S. 707) erhalten.

2. ***5-Oxo-2-isobutyl-furan-dihydrid-(2.5), 2-Methyl-hepten-(5)-olid-(4.7), γ-Isobutyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton,*** Isooctenlacton $C_8H_{12}O_2$ = HC══CH / OC·O·CH·CH_2·CH$(CH_3)_2$. *B.* Man kocht 4.5-Dibrom-2-methyl-heptansäure-(7) (Bd. II, S. 349) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. entwässertem Natriumacetat in absol. Alkohol (THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 137). Aus β-Oxy-γ-isobutyl-butyrolacton (Syst. No. 2506) durch lang-

same Destillation (FITTIG, DE VOS, *A.* **283**, 293; vgl. TH., W.). — Angenehm riechendes Öl. — Reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung momentan (TH., W.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat bei —2° α.β-Dioxy-γ-isobutyl-butyrolacton (Syst. No. 2527) (TH., W.). Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser erhält man das Bariumsalz der δ-Isopropyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 706) (F., DE V.; TH., W.).

3. ***5-Oxo-3-methyl-2-isopropyl-furan-dihydrid-(2.5), 2.4-Dimethyl-hexen-(4)-olid-(3.6), β-Methyl-γ-isopropyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_8H_{12}O_2$ =
HC═══C·CH$_3$
OC·O·CH·CH(CH$_3$)$_2$. *B.* s. bei γ-Oxy-β-methyl-γ-isopropyl-crotonsäure, Bd. III, S. 383. — Farblose, terpenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 111—113°; sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich (RUPE, *A.* **369**, 346). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der γ-Oxy-β-methyl-γ-isopropyl-crotonsäure (R.).

4. ***5-Oxo-3-äthyl-2-äthyliden-furantetrahydrid, 3-Äthyl-hexen-(4)-olid-(4.1), β-Äthyl-γ-äthyliden-butyrolacton*** $C_8H_{12}O_2$ =
H$_2$C——CH·C$_2$H$_5$
OC·O·C:CH·CH$_3$. *B.* Aus dem Natriumderivat des Propioins $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Bd. I, S. 835) und Essigester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1142). — Kp_{18}: 190—195°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Wird durch Ozon zu Essigsäure und Äthylbernsteinsäureanhydrid oxydiert. Bei der Methylierung, am besten mit Diazomethan entsteht (unter Umlagerung) 2.3-Diäthyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester (Bd. IX, S. 50).

5. ***4-Methyl-hepten-(2)-olid-(4.1 oder 5.1)*** $C_8H_{12}O_2$ =
HC═══CH
OC·O·C(CH$_3$)·CH$_2$·C$_2$H$_5$ oder HC:CH·CH·CH$_3$ / OC—O—CH·C$_2$H$_5$. *B.* s. bei 4-Methyl-hepten-(2)-ol-(4 oder 5)-säure-(1), Bd. III, S. 383. — Gelbes Öl. Kp_{20}: 145—150° (DOEBNER, WEISSENBORN, *B.* **35**, 1146).

6. ***Lacton der 2-Oxy-cyclohexylessigsäure*** $C_8H_{12}O_2$, Formel I.

Lacton der 1-Brom-2-oxy-cyclohexylessigsäure $C_8H_{11}O_2Br$, Formel II. *B.* Aus 4,7 g [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure (Bd. IX, S. 46) in einer verd. Lösung von 3,5 g Natriumcarbonat mit 5,3 g Brom unter Eiskühlung (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1963). —

I. $H_2C<^{CH_2 \cdot CH}_{CH_2 \cdot CH_2}>CH—CH_2$ (O——CO) II. $H_2C<^{CH_2 \cdot CH}_{CH_2 \cdot CH_2}>CBr—CH_2$ (O——CO)

Farblose Krystallmasse. F: ca. 70°. Unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung, löslich in heißer verdünnter Kalilauge. — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° bis 150° entsteht 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (Bd. VII, S. 14).

7. ***Lacton der 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1), Lacton der 2¹-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure, Hexahydrophthalid*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch ½-stündiges Erhitzen der 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 9) über ihren Schmelzpunkt (EINHORN, *A.* **300**, 175). — Eigentümlich riechende, farblose, sirupöse Flüssigkeit. Kp_{80}: 160—165°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

$H_2C<^{CH_2 \cdot CH}_{CH_2 \cdot CH_2}>CH—CO$ (CH$_2$—O)

8. ***Lacton der Cycloheptanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch ¼-stündiges Kochen von Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 44) mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. reine Säure + 1 Vol. Wasser) (WILLSTÄTTER, *B.* **34**, 134; *A.* **317**, 242). — Prismen (aus Benzol + Ligroin), F: 103—104°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Essigester, sehr wenig in heißem Wasser, äußerst schwer in Petroläther.

O————CO
H$_2$C·CH·CH$_2$>CH
H$_2$C·CH$_2$·CH$_2$

9. ***Lacton der 3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), Lacton der 3-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Gemisch der beiden diastereoisomeren 3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(1) (Bd. X, S. 10) durch Destillation

O————CO
$H_2C<^{C(CH_3) \cdot CH_2}_{CH_2——CH_2}>CH$

unter vermindertem Druck (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 495). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 145°; Kp_{100}: 170—171°. — Gibt mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure 3-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 18).

10. ***Lacton der 4-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), Lacton der 3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Destillation der inakt. cis-3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure (Bd. X, S. 11) unter 20 mm Druck (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1422). Durch Erhitzen der inakt. trans-3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure (Bd. X, S. 12) unter gewöhnlichem Druck (M., P.). — Krystalle. F: 30—33°. Kp_{17}: 128—130°. Löslich in warmem Wasser unter teilweiser Bildung der cis-3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure; diese entsteht auch bei der Aufspaltung des Lactons mit siedender Sodalösung.

11. ***Lacton der 3-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1), Lacton der 5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch langsame Destillation der rohen trans-5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure (Bd. X, S. 11) unter 12 mm Druck (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1891, 1898). — Kp_{12}: 130—132°. — Durch Lösen in heißer verdünnter Kalilauge und Ansäuern in der Kälte erhält man cis-5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure (Bd. X, S. 11).

12. ***Lacton der 2-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1), Lacton der 5-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der niedrigschmelzenden cis-5-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure (Bd. X, S. 9) beim Destillieren unter 20 mm Druck (BAUDISCH, HIBBERT, PERKIN, *Soc.* **95**, 1879). — Ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem Cumaringeruch. Kp_{20}: 130°.

13. ***Lacton der 2-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), Lacton der 3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der hochschmelzenden cis-3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure (Bd. X, S. 8) über 165° (BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1887). — Farbloses Öl. Kp_{15}: 128—130°. — Gibt mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure eine 3-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 17).

14. ***Lacton der 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), Lacton der 4-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure (Bd. X, S. 12) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck (STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2154) oder durch Erhitzen mit Salzsäure (PERKIN, *Soc.* **85**, 660). — Durchdringend thymolähnlich riechende Blättchen (aus Petroläther). F: 68—69° (ST., H.), 70° (P.). — Wird durch kaltgesättigte Bromwasserstoffsäure in 4-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 20) verwandelt (P.).

15. ***Lacton der 3-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), Lacton der 4-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der cis-4-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure (Bd. X, S. 10) (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1884). — Krystalle (aus Petroläther vom Siedepunkt 35—40°). F: 46—47°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, außer in Petroläther.

6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_2$.

1. ***2.8-Oxido-2-methyl-octen-(7)-on-(6), 2.8-Epoxy-2-methyl-octen-(7)-on-(6)***[1]) $C_9H_{14}O_2$ = $HC{:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ (HC und C verbunden durch O). *B.* 60 g 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-al-(8) (Bd. I, S. 804) werden mit 300 g 80%iger Schwefelsäure geschüttelt und die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt (LESER, *Bl.* [3] **21**, 970). — Beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. F: gegen —2,5°. Kp: 225—227°; Kp_{17}: 115—117°. D_4^{15}: 1,0183. n_D: 1,4942. — Durch Oxydation mit wäßr. Permanganat auf dem Wasserbad und Ansäuern des Reaktionsgemisches erhält man Isocaprolacton (S. 238).

Oxim $C_9H_{15}O_2N$ = $HC{:}CH\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ (HC und C verbunden durch O). *B.* Aus 2.8-Oxido-2-methyl-octen-(7)-on-(6) und Hydroxylamin (L., *Bl.* [3] **21**, 971). — Farblose Nadeln. F: 90—91°. Kp_{18}: 150—151°.

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Oximacetat $C_{11}H_{17}O_3N = HC{:}CH\cdot C({:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ (HC und C(CH₃)₂ durch O verbunden). *B.* Durch mehrstündiges Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid (L., *Bl.* [3] **21**, 971). — Kp_{20}: 158—160°.

2. ***Lacton der 2-Oxy-4-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$, Formel I.

Lacton der 1-Brom-2-oxy-4-methyl-cyclohexylessigsäure $C_9H_{13}O_2Br$, Formel II. *B.* Aus 5 g inakt. 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) (Bd. IX, S. 52), gelöst in der verd. Lösung von 3,5 g Natriumcarbonat, mit 5,3 g Brom in wäßr. Lösung bei höchstens 10° (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1952, 1970). — Nadeln (aus Petroläther). F: 102—103°. Leicht

I. $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2$ (CH und CH₂ über O—CO verbunden) II. $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CBr\cdot CH_2$ (CH und CH₂ über O—CO verbunden)

löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Petroläther. — Spaltet bei 125—130° CO_2 und HBr ab. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° entsteht 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (Bd. VII, S. 24). Verdünnte wäßrige Kalilauge erzeugt das Salz der 1.2-Dioxy-4-methyl-cyclohexylessigsäure (Bd. X, S. 372).

3. ***Lacton der 2-Oxy-2.4-dimethyl-cyclopentylessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 1-Methyl-cyclopentanon-4-essigsäure-(3)-methylester (Bd. X, S. 610) mit Methylmagnesiumjodid in Äther, zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure und verseift mit alkoh. Kalilauge (BLANC, *C. r.* **145**, 931). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 127—130°.

$CH_3\cdot HC$——CH_2>CH—CH_2; $H_2C\cdot C(CH_3)$<O—CO

4. ***Lacton der 2-Oxy-3.3-dimethyl-cyclopentylessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 2-Oxy-3.3-dimethyl-cyclopentylessigsäure (Bd. X, S. 15) bei der Reduktion der 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3) (Bd. X, S. 615) mit Natrium und Alkohol (BLANC, *C. r.* **146**, 78). — Gibt mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad das Hydrazid $C_9H_{18}O_2N_2$ (Bd. X, S. 16) (BLANC; vgl. BLAISE, LUTTRINGER, *C. r.* **140**, 790).

$H_2C\cdot CH_2$>$CH\cdot CH_2$; $(CH_3)_2C\cdot CH$<O—CO

5. ***Lacton der 3-[Methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1)***, **Dimethylnorcampholid** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-[Methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 15) durch Erhitzen (SEMMLER, *B.* **42**, 250). Entsteht daher auch bei der trocknen Destillation des nicht erstarrenden Rückstandes der sauren Produkte, welche bei der Oxydation des Camphens (Bd. V, S. 156) mit wäßr. Kaliumpermanganat entstehen (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 23). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf das Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 2476) in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser und verd. Schwefelsäure (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **42**, 899). — Tafeln (aus Äther oder Ligroin). F: 95—96° (M., Z.; S.), 94,5° bis 95° (K., H.). Kp_{10}: 126—128° (S.). Flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Äther, schwerer in Ligroin (K., H.).

O————CO; $(CH_3)_2C\cdot HC\cdot CH_2$>CH; $H_2C\cdot CH_2$

6. ***Lacton der 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), Bd. X, S. 14. — Krystalle (aus Ligroin). F: 50—51°; schwer löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **41**, 1281).

O————CO; $H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2——CH_2\end{matrix}>C\cdot CH_3$

7. ***Lacton der 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(4), Lacton der Tetrahydroisolauronsäure***, von BLANC, *Bl.* [3] **21**, 849 als „Isolauronolid" bezeichnet, $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen der Tetrahydroisolauronsäure (Bd. X, S. 14) mit wäßr. Salzsäure (B.). — Schwach campherähnlich riechende Krystalle. F: 53—54°. Kaum löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln.

$(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH\cdot CH_2\end{matrix}>CH$; O————CO

8. ***Lacton der 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **79**, 1289 Anm.; BREDT, *J. pr.* [2] **83** [1911], 401; **87** [1913], 2; PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45** [1923], 2366.

O————CO; $CH_3\cdot C\cdot CH(CH_3)$>$C\cdot CH_3$; H_2C——CH_2

a) **Höherschmelzende Form, Campholacton.** *B.* s. bei 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Bd. X, S. 16. — Nädelchen (aus Wasser) von etwas penetrantem,

an Campher erinnerndem Geruch. F: 50° (FITTIG, WORINGER, *A.* **227**, 10; TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2946; BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1290), 48—49° (NOYES, *B.* **28**, 553; *Am.* **17**, 434). Kp: 230—235° (FI., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (FI., W.). Die wäßr. Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird bei höherer Temperatur wieder klar (FI., W.).

b) Niedrigerschmelzende Form, Isocampholacton. *B.* s. bei 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Bd. X, S. 16. — F: 32° (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1291), 32—33° (NOYES, TAVEAU, *Am.* **35**, 380). Kp_{28}: 123,4°; Kp_{30}: 125,6° (N., TA., *Am.* **35**, 380). $[\alpha]_D$: —60,7° (in 5%iger alkoholischer Lösung) (N., TA., *Am.* **32**, 290). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,27) als Hauptprodukt Nitro-isocampholacton (s. u.) (N., HOMBERGER, *Am. Soc.* **31**, 281; **32** [1910], 1665).

Substitutionsprodukte von Campholacton bezw. Isocampholacton.

Lacton der 2-Brom-1.2.3-trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Bromcampholacton $C_9H_{13}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Lauronolsäure (Bd. IX, S. 56) und Brom in Chloroform (ASCHAN, *Acta soc. scient. fennicae* **21**, No. 5; *B.* **27**, 3505). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Brom auf Camphonensäure (Bd. IX, S. 55) in Chloroform (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2947). — Prismen (aus verd. Essigsäure) von campherähnlichem Geruch. F: 187° (T., T.), 186—187° (A.).

O———CO
$CH_3\cdot C\cdot CBr(CH_3)$ $>C\cdot CH_3$
H_2C——CH_2

Lacton der 2-Nitroso-1.2.3-trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Nitrosocampholacton $C_9H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hydroxylamino-campholacton (Syst. No. 2651) durch Ferrichlorid (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 564). — Grüne, stechend campherähnlich riechende Krystalle (aus Methylalkohol). F: 117°. Sehr leicht löslich in Petroläther, Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

O———CO
$CH_3\cdot C\cdot C(NO)(CH_3)$ $>C\cdot CH_3$
H_2C——CH_2

Lacton der 2-Nitro-1.2.3-trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) $C_9H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Existiert wie das Lacton der 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) (s. S. 259 und o.) in 2 diastereoisomeren Formen.

O———CO
$CH_3\cdot C\cdot C(NO_2)(CH_3)$ $>C\cdot CH_3$
H_2C——CH_2

a) Hochschmelzende Form, Nitrocampholacton. *B.* Aus Lauronolsäure (Bd. IX, S. 56) durch kurze mäßige Erwärmung mit Salpetersäure (D: 1,45) oder besser durch Einw. von Stickstoffdioxyd-Dämpfen und Stehen des Reaktionsproduktes an der Luft (SCHRYVER, *Soc.* **73**, 561). — Skalenoeder-Vierlinge (aus Petroläther). F: 171°. Flüchtig unter 100°. Fast unlöslich in Wasser und verd. Alkalien, leicht in Alkohol, Äther und Petroläther. Neutral. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Hydroxylaminocampholacton (Syst. No. 2651), von Zinn und Salzsäure zu Aminocampholacton (Syst. No. 2643) reduziert.

b) Niedrigschmelzende Form, Nitroisocampholacton. Zur Konstitution vgl. PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45** [1923], 2367. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von Isocampholacton (s. o.) durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,27) (NOYES, HOMBERGER, *Am. Soc.* **31**, 281; **32** [1910], 1665). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122°; Kp: 272°; sublimiert leicht (N., H., *Am. Soc.* **31**, 281).

9. ***Lacton der 1.1.5-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

H_2C——CH_2 $>CH$
$CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2$
O———CO

a) Lacton der rechtsdrehenden trans-Oxydihydro-α-campholytsäure. *B.* Durch Erhitzen der rechtsdrehenden trans-Oxydihydro-α-campholytsäure (Bd. X, S. 17) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BREDT, PFEIL, *A.* **314**, 394 Anm.; PFEIL, Dissertat. [Aachen 1901], S. 31; NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34** [1912], 1074). — Krystalle (aus verdunstendem Äther). F: 114—115°; Kp_9: 116—117° (PF.). — Durch Erhitzen mit Natronlauge oder wäßr. Bariumhydroxyd erhält man wieder die trans-Oxydihydro-α-campholytsäure (PF.).

b) Lacton der aktiven cis-Oxydihydro-α-campholytsäure, aktives Campholytolacton. *B.* s. bei der aktiven cis-Oxydihydro-α-campholytsäure, Bd. X, S. 17. — Campherähnliche Masse. F: 115—116°; Kp_8: 105—108°; Kp: 228—230°; sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in Wasser (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2938). — Bei der Aufspaltung mit Alkalien entsteht die aktive cis-Oxydihydro-α-campholytsäure (T., K.; NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34** [1912], 1069).

c) Lacton der inaktiven cis-Oxydihydro-α-campholytsäure, inaktives Campholytolacton. *B.* Durch langsame Destillation von inakt. α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 60) unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 81). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Alkalilauge auf das Hydrobromid der inakt. α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 28) (BL.). — F: 115—116°. Beträchtlich löslich in Wasser.

Ein wahrscheinlich nicht einheitliches, von PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 143 als „α-Campholacton" bezeichnetes, inaktives Lacton einer 1.1.5-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2) entsteht, wenn man 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthlyester (Bd. X, S. 611) mit Methylmagnesiumjodid in Äther behandelt und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure zersetzt (P., TH.). — Blaßgelbes, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{50}: 155—157°; mit Wasserdampf leicht flüchtig, unlöslich in Sodalösung, leicht löslich in warmer verdünnter Natronlauge. Gibt mit heißem Barytwasser eine inakt. 1.1.5-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 17), mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure inakt. 5-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 28).

10. ***Lacton der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Camphonololacton*** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei Camphonolsäure, Bd. X, S. 16. — Krystalle (aus Äther oder durch Sublimation). F: 164—165° (NOYES, TAVEAU, *Am.* **35**, 385), 161° (BREDT, *A.* **366**, 2 Anm.). Kp_{27}: gegen 126°; sublimiert leicht; sehr leicht löslich in organischen Mitteln (N., T.). $[\alpha]_D^{25,4}$: + 13,87° (in absol. Alkohol, 2,0289 g in 20 ccm Lösung) (N., T.)[1]. — Aus einer Lösung des Lactons in Barytwasser wird durch Säure Camphonolsäure gefällt (N., T.).

H_2C——CH_2>C·CH_3
HC·C(CH_3)$_2$
O————CO

11. ***Lacton der 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), Lacton der 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure*** $C_9H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Existiert in 4 diastereoisomeren Formen. Über deren sterische Beziehungen und gemeinsame Bildung bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid s. bei 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure, Bd. X, S. 15.

CH_3·C<CH_2·CH(CH_3) / CH_2——CH_2>CH
O————————CO

a) Lacton der 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure A. Entsteht auch durch Destillation der 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure A (LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 335). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 55° (P., YATES, *Soc.* **79**, 1390). Kp_{748}: 264° (P., Y.). D_{15}^{15}: 1,0606 (P. sen., *Soc.* **79**, 1390). Magnetische Drehung: P. sen. — Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Bromhexahydroxylylsäure A (Bd. IX, S. 25) (P., Y.). Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser wieder die entsprechende Oxysäure A (L., P.; P., Y.).

b) Lacton der 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure B. Entsteht auch durch Destillation der 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure B (Bd. X, S. 15) (L., P., *Soc.* **79**, 335). — Gefiederte Krystalle (aus Petroläther). F: 44°; Kp_{758}: 260° (L., P., *Soc.* **79**, 347). — Verändert sich nicht bei wiederholter Destillation (P., Y., *Soc.* **79**, 1393). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Bromhexahydroxylylsäure B (Bd. IX, S. 25) (P., Y.). Gibt mit Barytwasser wieder die entsprechende Oxysäure B (L., P., *Soc.* **79**, 335).

c) Lactone der 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäuren C und D. *B.* des Gemisches s. Bd. X, S. 15. — Das Gemisch ist ein Öl; Kp_{25}: 145°; Kp_{760}: 255° (P., Y., *Soc.* **79**, 1383). D_{15}^{15}: 1,0471 (P. sen., *Soc.* **79**, 1383). Magnetische Drehung: P. sen. — Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht ein Gemisch der Bromhexahydroxylylsäuren C und D (Bd. IX, S. 25) (P., Y.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird m-Xylylsäure (Bd. IX, S. 531) gebildet (P., Y.).

7. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***5-Oxo-3-propyl-2-propyliden-furantetrahydrid, β-Propyl-γ-propyliden-butyrolacton*** $C_{10}H_{16}O_2$ = H_2C——CH·CH_2·CH_2·CH_3 / OC·O·C:CH·CH_2·CH_3. *B.* Man stellt durch Einw. von Natrium auf Buttersäureester in der Kälte in Gegenwart von Äther (bezw. Benzol) Butyroinnatrium (Bd. I, S. 840) dar, versetzt die Reaktionsmasse mit Essigsäure-äthylester (bezw. -amylester), destilliert den Äther (bezw. das Benzol) ab und erhitzt den Rückstand 2—3 Stunden auf 105—110° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 852; *A. ch.* [8] **19**, 188, 190; *Bl.* [4] **5**, 1137, 1142). — Krystalle (aus Wasser). F: 116°. Kp_{20}: 210—215°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit Ozon (in Chloroformlösung) entstehen Propionsäure und Propylbernsteinsäureanhydrid. Fixiert (in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) bei 0° 2 Atome Brom. Liefert bei der Methylierung — am besten mit Diazomethan in äther. Lösung — (unter Umlagerung) 2.3-Dipropyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester (Bd. IX, S. 73).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde für dieses Lacton nur Linksdrehung angegeben (vgl. BREDT, *J. pr.* [2] **84**, 794; NOYES, GORSLINE, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 66; N., LITTLETON, *Am. Soc.* **35**, 80).

2. ***5-Oxo-3-isopropyl-2-isopropyliden-furantetrahydrid, β-Isopropyl-γ-isopropyliden-butyrolacton*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot & & C:C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Isobutyroins (Bd. I, S. 841) und Essigester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] **5**, 1143). — Kp_{25}: 200—210°; erstarrt nur teilweise.

3. ***5-Oxo-2.2-dimethyl-3-crotyl-furantetrahydrid(?), γ.γ-Dimethyl-β-[β-butenyl]-butyrolacton(?)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot & & C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Man behandelt den Aldehyd $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH[C(CH_3):CH_2]\cdot CH_2\cdot CHO$(?), der bei der Belichtung von linksdrehendem Dihydrocarvon (Bd. VII, S. 83) in wäßr. Alkohol entsteht, mit Benzolsulfohydroxamsäure (Bd. XI, S. 51) und alkoh. Kali und kocht die entstandene Hydroxamsäure $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH[C(CH_3):CH_2]\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot OH$(?) mit verd. Schwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **17** I, 578; *B.* **41**, 1930). — Öl. Kp: 266—267°.

4. ***2.3- oder 6.7-Oxido-2.6-dimethyl-octen-(6 oder 2)-al-(8), 2.3- oder 6.7-Epoxy-2.6-dimethyl-octen-(6 oder 2)-al-(8)*** [1], ***Citralmonoxyd*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2C\overset{}{\underset{O}{—}}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CHO$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\underset{O}{—}CH\cdot CHO$ oder Gemisch der beiden. *B.* Aus Citral (Bd. I, S. 753) und Benzopersäure bei 0° in Äther oder Chloroform (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4814). — Kp_{20}: 146—148°. D_{16}^{16}: 0,9740. n_D^{16}: 1,4604. — Liefert bei der Hydratation Dioxydihydrocitral (Bd. I, S. 853).

5. ***Lacton der 2-Oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure, Dihydro-β-campholenolacton*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ (CH_3)_2C & \cdot & C(CH_3) \\ O & — & — \end{matrix} > CH\cdot CH_2\ \ \text{(}CH_2\text{—}CO\text{)}$$

B. s. bei Oxydihydro-β-campholensäure, Bd. X, S. 24. — Schwach riechende, bei niedriger Temperatur zu farnkrautähnlichen Krystallen erstarrende Flüssigkeit oder wachsartige Masse (durch Gießen der konzentriert-schwefelsauren Lösung auf Eis) vom Schmelzpunkt 32° (TIEMANN, *B.* **30**, 407). Siedet in reinem Zustand unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 256°; Kp_{18}: 139° (T., *B.* **30**, 407); Kp_{30}: 150—152° (BLANC, *C. r.* **146**, 79). Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln außer in Wasser; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure (T., *B.* **30**, 407). Optisch inaktiv (T., *B.* **30**, 406). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1352,8 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] **7**, 48). — Bei der Oxydation durch Chromsäure und wäßr. Schwefelsäure entsteht das Lacton der niedrigschmelzenden Dioxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2507) (T., *B.* **28**, 2174; **30**, 411). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Campholandiol (Bd. VI, S. 750) (BÉHAL, *C. r.* **138**, 281; *Bl.* [3] **31**, 182). Gibt mit Brom in Benzol Brom-dihydro-β-campholenolacton (s. u.) (BÉ., *Bl.* [3] **27**, 404). Liefert ein Hydrazinderivat vom Schmelzpunkt 155° (BL., *C. r.* **146**, 79). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht Nitro-dihydro-β-campholenolacton (S. 263) (T., *B.* **30**, 413). Liefert bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid die feste Form des 1.1.2-Trimethyl-3-[3^2-metho-propylol-(3^2)]-cyclopentanols-(2) (Bd. VI, S. 751) (BÉ., *Bl.* [3] **31**, 465).

Lacton der 1-Brom-2-oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Brom-dihydro-β-campholenolacton $C_{10}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ (CH_3)_2C & \cdot & C(CH_3) \\ O & — & — \end{matrix} > CBr\cdot CH_2\ \ \text{(}CH_2\text{—}CO\text{)}$$

B. Durch langsames Eintragen von 63 g Brom in eine Lösung von 64 g Dihydro-β-campholenolacton in 250 g Benzol (BÉHAL, *Bl.* [3] **27**, 404). Bei allmählichem Eintragen von 90 g Brom + 100 g Chloroform in die Lösung von 100 g β-Campholensäure (Bd. IX, S. 69) in 300 ccm Chloroform (TIEMANN, *B.* **30**, 414). — Campherartig riechende Prismen (aus verd. Alkohol). F: 146° (Zers.) (T.). Sublimiert leicht (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (T.), löslich in 2 Tln. Petroläther (B.). Wird von kalter verdünnter Natronlauge nicht angegriffen (T.); beim Erhitzen mit alkoholischer oder wäßriger Natronlauge (BÉ.), auch beim Übergießen mit konz. Kalilauge oder beim Kochen mit Barytwasser (T.) erhält man Campholenoxydsäure (Syst. No. 2573). Durch halbstündiges Kochen mit Alkalicarbonatlösung entsteht Campholenolacton (S. 301) (BÉ.).

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Lacton der 1.1¹-Dibrom-2-oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dibrom-dihydro-β-campholenolacton, Campholenolacton-dibromid $C_{10}H_{14}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Campholenolacton (S. 301) und Brom in Benzol (Béhal, *Bl.* [3] **27**, 405). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°.

H₂C — CH₂ > CBr · CHBr
(CH₃)₂C · C(CH₃)
O ———— CO

Lacton der 1-Nitroso-2-oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Nitroso-dihydro-β-campholenolacton $C_{10}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Stickstoffdioxyd über β-Campholensäure (Bd. IX, S. 69), bis 1 Mol.-Gew. absorbiert ist, und behandelt die entstandene Flüssigkeit mit gesättigter Kaliumdicarbonatlösung (Béhal, Blaise, *Bl.* [3] **15**, 26). — Blaue Blättchen (aus 2 Tln. 80%igem Alkohol). F: 134,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform. — Geht bei Belichtung in krystallisiertem Zustand langsam, in alkoh. Lösung innerhalb von 2—3 Tagen in eine farblose Form über; diese bildet ein weißes Pulver, unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform; sie geht beim Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln wieder in die blaue Form über.

H₂C — CH₂ > C(NO) · CH₂
(CH₃)₂C · C(CH₃)
O ———— CO

Lacton der 1-Nitro-2-oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Nitro-dihydro-β-campholenolacton $C_{10}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Stickstoffdioxyd über gekühlte β-Campholensäure (Bd. IX, S. 69), bis 1½ Mol.-Gew. absorbiert sind, und überläßt dann das Produkt der Selbsterwärmung (Béhal, Blaise, *Bl.* [3] **15**, 27; vgl. *C. r.* **121**, 257). Durch Erwärmen von α-Campholensäure (Bd. IX, S. 71) mit Salpetersäure (Tiemann, *B.* **29**, 3012; vgl. Kachler, Spitzer, *M.* **4**, 648; Swarts, *B.* **15**, 2136; Zürrer, *B.* **18**, 2228). Durch Erwärmen von 10 Tln. Dihydro-β-campholenolacton mit einem Gemisch von 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) und 5 Tln. Wasser auf dem Wasserbad (T., *B.* **30**, 413). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,27) auf das Lacton der niedrigschmelzenden Dioxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2507) (T., *B.* **30**, 412). — Weiße Nadeln (aus wäßr. Alkohol), farblose Säulen (durch langsames Eindunsten der alkoh. Lösung). Monoklin (v. Zepharovich, *M.* **4**, 649; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 739). F: 175° (Sw.; Bé., Bl.; T., *B.* **30**, 413), 170° (K., Sp.). Unlöslich in Wasser (K., Sp.), ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, sehr leicht in siedendem Alkohol (Bé., Bl.). — Gibt beim Kochen mit Zinn und Eisessig Amino-dihydro-β-campholenolacton (Syst. No. 2643) (K., Sp.; Bé., Bl.). Leitet man Wasserdampf durch eine Suspension des Nitro-dihydro-β-campholenolactons in gesättigter Kaliumdicarbonatlösung, so destilliert Campholenolacton (S. 301) über, in Lösung bleibt Kaliumnitrit (Bé., Bl.; vgl. T., *B.* **30**, 417). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht neben anderen Produkten Campholenoxydsäure (Syst. No. 2573) (Bé., Bl.; vgl. T., *B.* **30**, 417).

H₂C — CH₂ > C(NO₂) · CH₂
(CH₃)₂C · C(CH₃)
O ———— CO

6. ***Lacton der 1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(2), Lacton der Oxydihydropulegensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Wallach, *A.* **327**, 150. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Hydrochlorpulegensäure-methylester (Bd. IX, S. 33) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (W., *C.* **1898 I**, 574; *A.* **300**, 260). Entsteht auch durch Addition von Bromwasserstoff an Pulegensäure und Behandlung der so entstehenden Hydrobrompulegensäure mit alkoh. Kalilauge (W., Meyer, Collmann, *A.* **327**, 129). Durch mehrstündiges Kochen von 15 g Pulegensäure mit 100 g 20%iger Schwefelsäure (Bouveault, Tétry, *Bl.* [3] **27**, 312; W., M., C.); das ölige Rohprodukt wird durch Schütteln mit 1%iger Permanganatlösung gereinigt (W., M., C.). Man gießt Pulegensäure in konz. Schwefelsäure und läßt sie 3 Minuten damit in Berührung (Semmler, *B.* **39**, 2853). — F: 30—31° (W., M., C.). Kp_{10}: 121° (S.); Kp_{15}: 125—127° (W.), 128° (B., T.). D^{20}: 1,0182; n_D^{20}: 1,4606 (S.). — Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Pulegensäureglykol (Bd. VI, S. 749) (S.). Wird von siedender Kalilauge nur sehr langsam gelöst (B., T.).

(CH₃)₂C ———— O
H₂C ——— CH > CH · CO
H₂C · CH(CH₃)

Ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$, welches neben Pulegensäure bei der Einw. von Natriummethylat auf Pulegondibromid entsteht, s. Bd. VII, S. 45.

Lacton der 1.5-Dibrom-1-methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(2), Carvenolid-dibromid $C_{10}H_{14}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Ist bekannt in 2 enantiostereoisomeren Formen und der zugehörigen Racemform. Die sterischen Beziehungen zum Lacton der Oxydihydro-pulegensäure (s. o.) sind nicht aufgeklärt.

(CH₃)₂C ———— O
H₂C ——— CH > CH · CO
BrHC · CBr(CH₃)

a) **Linksdrehende Form, [Dl-Carvenolid]-dibromid.** *B.* Aus linksdrehendem Carvenolid (S. 302) und Brom in Eisessig (Wallach, Ohligmacher, *A.* **305**, 251). — Krystalle (aus Eisessig und Essigester). F: 97—99°. $[\alpha]_D$: —67,05°.

b) **Rechtsdrehende Form, [Ld-Carvenolid]-dibromid.** *B.* Aus rechtsdrehendem Carvenolid und Brom in Eisessig (W., O.). — F: 97—99°.

c) Inaktive Form, dl-Carvenolid-dibromid. *B.* Aus dl-Carvenolid und Brom in Eisessig (W., *A.* **286**, 126). — Krystalle (aus Äther oder Essigester). F: 95—96°, zersetzt sich gegen 140° unter Gasentwicklung (W., O.). — Geht durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig wieder in dl-Carvenolid über (W., O.).

7. ***Lacton der 1-Methyl-cyclopentanol-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), Lacton der α-[3-Oxy-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure, Lacton der Oxydihydro-α-fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Ist bekannt in 2 diastereoisomeren, genetisch mit d-Fenchon verknüpften Formen.

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$; $CH_3 \cdot C \cdot CH_2$; O — CO

a) Lacton der bei 106° schmelzenden Oxydihydro-α-fencholensäure. *B.* s. bei der Säure, Bd. X, S. 22. — Platten (aus Ligroin), Prismen (aus Alkohol). F: 77° (CZERNY, *B.* **33**, 2293), 77—78° (SEMMLER, *B.* **39**, 2854). Kp_9: 122—123° (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 438). $[\alpha]_D^{17,5}$: +17° 41′ in 9,377%/₀iger alkoh. Lösung (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **42**, 2701). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α-Fencholensäureglykol (Bd. VI, S. 749) (SE.). Geht bei mehrtägigem Schütteln mit kalter verdünnter Schwefelsäure in die Oxydihydro-α-fencholensäure vom Schmelzpunkt 106° über (SE., BA.).

b) Lacton der bei 113—114° schmelzenden Oxydihydro-α-fencholensäure. *B.* Durch Einw. verd. Schwefelsäure auf die Oxydihydro-α-fencholensäure vom Schmelzpunkt 113—114° (Bd. X, S. 23) (MAHLA, *B.* **34**, 3784). — Krystalle. F: 72°. Etwas löslich in siedendem Wasser.

c) Substitutionsprodukt eines Oxydihydro-α-fencholensäurelactons(?).

Lacton der α-[2 oder 4-Brom-3-oxy-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure (?) $C_{10}H_{15}O_2Br$. *B.* Aus α-Fencholensäure (Bd. IX, S. 67) in alkal. Lösung durch Einw. von frisch bereiteter überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 279). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 76°.

8. ***Lacton der 1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Lacton der Oxydihydro-β-fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel Oxydihydro-β-fencholensäure, Bd. X, S. 24. — F: 68—69°; Kp_8: 116—118°; D^{25}: 1,0343; n_D: 1,46757 (unterkühlt) (SEMMLER, *B.* **39**, 2855). — Geht durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in das β-Fencholensäureglykol (Bd. VI, S. 749) über (S.). Liefert beim Schütteln mit verd. Natronlauge Oxydihydro-β-fencholensäure (S., BARTELT, *B.* **39**, 3961).

$(CH_3)_2C$ — O — CO; $HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$; $H_2C \cdot CH_2$

Lacton der 3-Brom-1-methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1)(?) $C_{10}H_{15}O_2Br$. *B.* Aus β-Fencholensäure (Bd. IX, S. 67) in alkal. Lösung durch Einw. von frisch bereiteter überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 279). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 80°.

9. ***Lacton der 1.2.2-Trimethyl-3-methylol-cyclopentan-carbonsäure-(1), α-Campholid*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C \cdot C(CH_3)$ — CO; $C(CH_3)_2$ O; $H_2C \cdot CH$ — CH_2

a) Linksdrehende Form. *B.* Entsteht bei der Einw. von schwefelsaurer Kaliumpersulfatlösung auf d-Campher (Bd. VII, S. 101), gelöst in Benzin, unterhalb 20° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3630). Aus Brom-d-campholsäure (Bd. IX, S. 36) durch alkoh. Kali (BA., V.). Aus [d-Camphersäure]-α-äthylester (Bd. IX, S. 751) mit Natrium und Alkohol (BLANC, *C. r.* **139**, 1214). Aus [d-Camphersäure]-anhydrid (Syst. No. 2476) in geringer Ausbeute bei der Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung durch Natriumamalgam (HALLER, *C. r.* **122**, 293), in besserer Ausbeute mit Natrium und heißem Amylalkohol (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 910), in hoher Ausbeute durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel nach der Methode von SABATIER und SENDERENS (EIJKMAN, *C.* **1907** I, 1616). Durch Erwärmen von N-Nitroso-α-camphidon (Syst. No. 3180) mit Kalilauge, neben 1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(1)(?) (Bd. IX, S. 73) (TAFEL, BUBLITZ, *B.* **38**, 3808). — Schwach campherartig riechende, etwas brennend schmeckende Nadeln (aus Ligroin). F: 210° (BL., *C. r.* **139**, 1214; *Bl.* [3] **33**, 911), 210—211° (BA., V.; T., BU.), 211° (korr.) (H., *C. r.* **122**, 295), 215° (EI.). Sublimiert leicht; etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther (H., *C. r.* **122**, 295). $[\alpha]_D^{19,5}$: —21,85° (T., BU.); $[\alpha]_D^{16}$: —34° (in Benzol, c = 5,474) (BREDT, *J. pr.* [2] **95** [1917], 73). — Wird durch alkal. Permanganatlösung auf dem Wasserbad zu Camphersäure oxydiert (BA., V.). Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig Brom-d-campholsäure (Bd. IX, S. 36) (BA., V.). Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid auf 230—240° entsteht Cyancampholsäure (Bd. IX, S. 767) (H., *C. r.* **122**, 297, 448). Mit Benzol und Aluminiumchlorid erhält man Phenylcampholsäure (Bd. IX, S. 632) (EI.).

b) Inaktive Form. *B.* Aus dl-Camphersäureanhydrid mit Natrium und siedendem Alkohol oder durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel nach SABATIER und SENDERENS (KOMPPA, *B.* **41**, 4471). — Federförmige Gebilde (aus Petroläther), die sich nach ein paar Stunden in Nadeln verwandeln. Beide Formen schmelzen bei 211,5—212° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Liefert durch Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig dl-Bromcampholsäure (Bd. IX, S. 37). Läßt sich durch Erhitzen mit Kaliumcyanid im geschlossenen Rohr auf 230—240° und nachfolgende Verseifung der gebildeten Cyancampholsäure mit siedender 30%iger Kalilauge in inakt. Homocamphersäure (Bd. IX, S. 768) überführen.

10. ***Lacton der 1.2.2-Trimethyl-1-methylol-cyclopentan-carbonsäure-(3), β-Campholid*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 11.) *B.* Entsteht in geringer Ausbeute aus [d-Camphersäure]-β-methylester (Bd. IX, S. 749) mit Natrium und Alkohol (HALLER, BLANC, *C. r.* **141**, 700). — Weiße Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 218—220°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther; löslich in heißer Natronlauge. $[\alpha]_D^{15}$: +39° 20′.

H₂C·C(CH₃)—CH₂
| C(CH₃)₂ O
H₂C·CH ——— CO

11. ***Lacton der 3.5-Dimethyl-cycloheptanol-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-cyclohepten-(5)-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 62) mit Bromwasserstoff-Eisessig im geschlossenen Rohr bei 100° oder beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure und etwas Eisessig (BUCHNER, DELBRÜCK, *A.* **358**, 32). — Prismen (aus Petroläther). F: 76°; unlöslich in Sodalösung.

H₃C·CH(CH₃)·CH₂>CH
CH₃·HC———CH·CH₂
O————CO

12. ***6.8-Oxido-p-menthanon-(2), 6.8-Epoxy-p-menthanon-(2)***[1] $C_{10}H_{16}O_2$, Formel I.

I. CH₃·HC<CH·CH₂ / CO·CH₂>CH·C(CH₃)₂ (O-Brücke)

II. CH₃·ClC<CH·CH₂ / CO·CH₂>CH·C(CH₃)₂ (O-Brücke)

1-Chlor-6.8-oxido-p-menthanon-(2), 1-Chlor-6.8-epoxy-p-menthanon-(2)[1] $C_{10}H_{15}O_2Cl$, s. Formel II. *B.* Aus 1-Chlor-6.8-oxido-p-menthanol-(2) (S. 110) mit Chromsäuremischung (GINZBERG, Ж. **30**, 685; *C.* **1899** I, 50). — Krystalle. F: 74—75,5°.

Oxim eines 1-Chlor-6.8-oxido-p-menthanons-(2), Pinolisonitrosochlorid $C_{10}H_{16}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pinolnitrosochlorid (S. 45) bei längerem Aufbewahren, rasch beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Essigester (WALLACH, SIEVERTS, *A.* **306**, 279). — Farblose Prismen (aus Essigester). F: 131°; zersetzt sich von 150° ab unter Gasentwicklung. — Mit Basen entstehen dieselben Nitrolamine wie aus Pinolnitrosochlorid.

CH₃·ClC<CH———CH₂ / C(:N·OH)·CH₂>CH·C(CH₃)₂ (O-Brücke)

Phenylhydrazon des 1-Chlor-6.8-oxido-p-menthanons-(2) vom Schmelzpunkt 74—75,5° $C_{16}H_{21}ON_2Cl = OC_{10}H_{15}Cl:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem 1-Chlor-6.8-oxido-p-menthanon-(2) vom Schmelzpunkt 74—75,5° (s. o.) und essigsaurem Phenylhydrazin (GINZBERG, Ж. **30**, 685; *C.* **1899** I, 50). — Krystalle (aus Ligroin + Äther). F: 107—108°.

13. ***Lacton der 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)(?), Lacton der Oxyfencholsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wird, anscheinend nicht völlig einheitlich, durch Oxydation von rechtsdrehender Fencholsäure (Bd. IX, S. 32) mit alkal. Kaliumpermanganat, Ansäuern und Destillieren mit Wasserdampf erhalten (WALLACH, *A.* **369**, 87). — Farblose Flüssigkeit, erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt 11°. Kp: 251—252°; Kp_{30}: 134° bis 135°; flüchtig mit Wasserdampf. Liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge Oxyfencholsäure (Bd. X, S. 24).

O———CO
(CH₃)₂CH·C·CH₂>C·CH₃(?)
H₂C·CH₂

14. ***Lacton der 2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1)(?) vom Schmelzpunkt 137—138°, Lacton der „cis-γ-Oxymethylisopropyl-cyclopentancarbonsäure"*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus „cis-γ-Oxymethylisopropylcyclopentancarbonsäure" (Bd. X, S. 23) durch Erhitzen auf 140°, Destillation im Vakuum oder kurzes Aufkochen mit 10%iger Schwefelsäure (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 200, 202). Aus dem Äthylester dieser Säure durch Destillation im Vakuum (M., W.). Aus „trans-γ-Oxymethylisopropylcyclopentancarbonsäure" (Bd. X,

H₂C·CH(CH₃)>C·CH(CH₃)₂(?)
HC——CH₂
O————CO

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

S. 23) durch Erhitzen auf 270—280°, beim Destillieren im Vakuum über Kaliumdisulfat oder beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure (M., W.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 43—44°. Kp: 246°; Kp_7: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Flüchtig mit Wasserdampf unter Verbreitung eines betäubenden pfefferminz- und coniinartigen Geruches.

15. ***1.8-Oxido-p-menthanon-(2), 1.8-Epoxy-p-menthanon-(2)***[1] $C_{10}H_{16}O_2$, Formel I.

I. $CH_3 \cdot C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO—CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke zwischen C und $C(CH_3)_2$)

II. $CH_3 \cdot C{<}^{CH_2 —— CH_2}_{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3)_2$ (O-Brücke zwischen C und $C(CH_3)_2$)

Oxim des 1.8-Oxido-p-menthanons-(2), Oximino-cineol $C_{10}H_{17}O_2N$, Formel II. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des dl-α-Terpineols (Bd. VI, S. 60) durch Natriumacetat in Eisessig (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 302). — F: 139°.

16. ***Lacton der 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1),*** von FORSTER, *Soc.* 69, 39 als „Campholid" bezeichnet, $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), Bd. X, S. 19. — Campherartig riechende Nädelchen (aus Petroläther). F: 176—177° (F., *Soc.* 69, 56), 177—178° (LAPWORTH, LENTON, *Soc.* 81, 22). Sublimiert langsam schon unter 100° in farnähnlichen Gebilden, leicht flüchtig mit Wasserdampf; mäßig löslich in kaltem Petroläther, sonst leicht löslich in organischen Mitteln; $[\alpha]_D^{11}$: +27,4° (1,0011 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* 69, 56).

$HC{<}^{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}_{CH_2 —— CH_2}{>}C \cdot CH_3$ (O—CO-Brücke)

Lacton der 4-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), „α-Bromcampholid" $C_{10}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* 81, 17. — *B.* Man löst Bromcamphorensäure (Bd. IX, S. 64) unter Rühren in 5 Tln. konz. Schwefelsäure und gießt in Wasser (FORSTER, *Soc.* 69, 50). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94° (F.). Flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in organischen Mitteln, löslich in siedendem Wasser (F.). $[\alpha]_D^{11}$: +10,9° (0,9549 g in 25 ccm Chloroform) (F.). Unlöslich in kalten Alkalien (F.). — Gibt bei der Oxydation mit Silbernitrat in Salpetersäure reichlich Homocamphoronsäure (Bd. II, S. 842) (LAPWORTH, *Soc.* 75, 1137). Beim Kochen mit Barytwasser (F.) oder beim Erhitzen mit Kalilauge (LA., CHAPMAN, *Soc.* 77, 454) entsteht Camphonsäure (Bd. X, S. 619).

$BrC{<}^{CH_2 \cdot C(CH_3)_2}_{CH_2 —— CH_2}{>}C \cdot CH_3$ (O—CO-Brücke)

Lacton der 3-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), „β-Bromcampholid" $C_{10}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, *Soc.* 75, 1140; LA., LENTON, *Soc.* 81, 17. — *B.* Durch Einw. von Brom auf Camphorensäure (Bd. IX, S. 64) in Chloroform oder auf deren trocknes Natriumsalz (FORSTER, *Soc.* 69, 54). — Prismen (aus Äther). F: 62°; mit Wasserdämpfen flüchtig; äußerst löslich in organischen Mitteln; $[\alpha]_D^{15}$: +3,5° (0,7006 g in 25 ccm Chloroform); $[\alpha]_D^{16}$: —21,2° (0,8810 g in 25 ccm Benzol) (F.). — Wird von Zinkstaub und alkoh. Ammoniak in Camphorensäure zurückverwandelt (F.).

$HC{<}^{CHBr \cdot C(CH_3)_2}_{CH_2 —— CH_2}{>}C \cdot CH_3$ (O—CO-Brücke)

Lacton der 3.4-Dibrom-1.2.2-trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), „Dibromcampholid" $C_{10}H_{14}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, *Soc.* 75, 1140; LA., LENTON, *Soc.* 81, 17. — *B.* Man übergießt 100 g α.α'-Dibrom-campher (Bd. VII, S. 125) mit 200 ccm stärkster rauchender Salpetersäure, überläßt das Gemisch der Selbsterwärmung und gießt nach Beendigung der Reaktion in Wasser (FORSTER, *Soc.* 69, 41). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Essigester). F: 152°; sublimiert bei hoher Temperatur, etwas flüchtig mit Wasserdampf; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Petroläther, Aceton und siedendem Alkohol; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (F.). $[\alpha]_D^{11}$: +64,5° (1,0269 g in 25 ccm Chloroform); $[\alpha]_D^{16}$: +69,8° (1,0269 g in 25 ccm Benzol) (F.). — Durch Erhitzen mit Zinkstaub, Alkohol und konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Bromcamphorensäure (Bd. IX, S. 64) (F.). Beim Kochen mit gesättigtem Barytwasser erhält man Oxycamphonsäure (Bd. X, S. 945), beim Kochen mit Alkohol unter allmählichem Zusatz von konzentrierter wäßriger Kalilauge deren Lacton (Syst. No. 2476) (F.).

$BrC{<}^{CHBr \cdot C(CH_3)_2}_{CH_2 —— CH_2}{>}C \cdot CH_3$ (O—CO-Brücke)

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* 65 [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

17. ***Lacton einer 1.1.5- oder 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5 oder 6)-carbonsäure-(2),*** Lacton der „β-Oxy-campholsäure" $C_{10}H_{16}O_2$, Formel I oder II. Die „β-Oxycampholsäure", Bd. X, S. 25 auf Grund der damaligen Auffassung als 1.2.2-Trimethyl-1-methylol-cyclopentan-carbonsäure-(3) formuliert, ist nach BREDT, *J. pr.* [2] **96**

I. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH$ (O—CO-Brücke zwischen C und CH)

II. $H_2C<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH$ (O—CO-Brücke zwischen C(CH₃) und CH)

[1917], 71) 1.1.5- oder 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5 oder 6)-carbonsäure-(2). — Das Lacton entsteht aus dem Bariumsalz der „β-Oxycampholsäure" mit Salzsäure (RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4318). — Schwach gelbliches, angenehm terpenartig riechendes Öl. Kp_{12}: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in Wasser. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wird von Soda sehr langsam, rasch von warmer Natronlauge gelöst.

18. ***Lacton der 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2),*** Lacton der δ-Oxy-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Ist bekannt in 2 diastereoisomeren, optisch inakt. Formen.

$HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH$ (O—CO-Brücke zwischen HC und CH)

a) Lacton der cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure. Konfiguration und Bildung s. im Artikel cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure, Bd. X, S. 19. — Tafeln (aus Ligroin). F: 57,5—58°; Kp: 265—266°; Kp_5: 114,5°; Kp_7: 119,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester; schwer flüchtig mit Wasserdampf (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 171). — Wird erst durch 3—4-stdg. Kochen mit 35%iger alkoh. Kalilauge vollkommen verseift.

b) Lacton der cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure. Konfiguration und Bildung siehe im Artikel cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure, Bd. X, S. 21. — Kryställchen (aus Ligroin). F: 37—39°; Kp_5: 121,5°; Kp_8: 129°; äußerst leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (M., W., *A.* **366**, 178). — Wird durch 5-stdg. Kochen mit 25%iger Natronlauge vollständig zur cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure verseift.

19. ***Lacton*** $C_{10}H_{16}O_2$ ***aus α-Fenchocarbonsäure.*** *B.* Durch allmählichen Zusatz einer 3%igen wäßrigen Lösung von 10 g Kaliumpermanganat zu einer Suspension von 5 g der rechtsdrehenden α-Fenchocarbonsäure (Bd. X, S. 34) in verd. Schwefelsäure (15 g konz. Schwefelsäure + 150 g Wasser) (WALLACH, *A.* **300**, 304). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 64,5°. Unlöslich in kaltem Alkali.

20. ***„Pinodihydrocampholenolacton"*** $C_{10}H_{16}O_2$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Durch Erhitzen von aktiver oder inaktiver Pinolsäure (Bd. X, S. 25), sowie von aktiver oder inaktiver Pinocampholensäure (Bd. IX, S. 75, Nr. 32) mit Jodwasserstoffsäure (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2668). — Flüssig. Kp_{12}: 128—130°; Kp_{19}: 137—138°; Kp: 254—257°. D^{18}: 1,014. n_D: 1,4640. — Durch Kochen mit Natronlauge entstehen inakt. Pinolsäure und Pinocampholensäure.

21. ***Lacton*** $C_{10}H_{16}O_2$ ***aus rechtsdrehender Homocamphersäure*** s. bei dieser Bd. IX, S. 766.

8. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{20}O_2$.

1. ***5-Oxo-2-[2¹.2⁵-dimetho-hexen-(2⁵)-yl]-furantetrahydrid, 2.6-Dimethyl-decen-(1)-olid-(7.10), γ-[α.ε-Dimethyl-ε-hexenyl]-butyrolacton***

$C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix}H_2C—CH_2\\OC\cdot O\cdot CH\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3){:}CH_2\end{matrix}$. *B.* s. im Artikel 2.6-Dimethyl-decen-(1)-ol-(7)-säure-(10), Bd. III, S. 385. — Dickliche, zähe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; Kp_{12}: 161—163°; schwer löslich in Wasser; sehr langsam löslich in siedender Natronlauge oder Sodalösung (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 2814).

2. ***5-Oxo-3-isobutyl-2-isobutyliden-furantetrahydrid, β-Isobutyl-γ-isobutyliden-butyrolacton*** $C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix}H_2C—CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\OC\cdot O\cdot C{:}CH\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Isovaleroins (Bd. I, S. 842) und Essigester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1143). — Nadeln. F: 151—152°. Kp_{12}: 205—215°.

3. ***Lacton der [3-Oxy-p-menthyl-(8)]-essigsäure,*** Lacton der Pulegol-Essigsäure $C_{12}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. Ist bekannt in 2 diastereoisomeren Formen, die beide genetisch mit rechtsdrehendem Pulegon verknüpft sind.

$$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2 \quad (O \text{———} CO)$$

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem Dilacton der [3.3-Dioxy-p-menthyl-(8)]-malonsäure(?) (Bd. X, S. 851) durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol und nachfolgendes Ansäuern mit Schwefelsäure (VORLÄNDER, MAY, KOENIG, *A.* **345**, 198). — Krystalle (aus Alkohol). F: 32—33°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,21° (in Alkohol; c = 3,171). — Entfärbt alkal. Permanganatlösung nach ungefähr 10 Sekunden.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Aus dem Lacton der [3-Oxy-p-menthen-(3)-yl-(8)]-essigsäure (S. 304) durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol und nachfolgendes Ansäuern mit Schwefelsäure (V., M., K., *A.* **345**, 200). — Krystalle (aus 30%igem Alkohol). F: 54°. $[\alpha]_D^{20}$: +19,24° (in Alkohol; c = 2,856).

4. ***Lacton der 2-[Pentylol-(2¹)]-cyclohexan-carbonsäure-(1), Lacton der Dihydrosedanolsäure, 3-Butyl-hexahydrophthalid*** $C_{12}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dihydrosedanolsäure (Bd. X, S. 26) beim Lösen in Acetylchlorid oder Kochen mit Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 1425). — Farbloses, nach Sellerie riechendes Öl. — Liefert mit Kalilauge wieder Dihydrosedanolsäure.

$$H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{matrix}>CH\cdot CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3 \quad (OC \text{———} O)$$

5. ***Lacton der [4-Oxy-p-menthyl-(3)]-essigsäure*** $C_{12}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einer Carbonsäure $C_{10}H_{20}O_2$ (Bd. IX, S. 78) durch Erhitzen von Menthol-essigsäure-(3)-äthylester (Bd. X, S. 27) mit Kaliumdisulfat und Verseifen des Reaktionsprodukts (WALLACH, SCHELLACK, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 315). — Flüssig, erstarrt nicht in einer Kältemischung. Kp: 300—305°. D^{22}: 1,015. n_D^{22}: 1,4781. Linksdrehend. Geht beim Kochen mit Alkali in Lösung und fällt beim Ansäuern wieder aus. Wandelt sich beim Kochen mit Eisessig-Jodwasserstoff und rotem Phosphor in ein Isomeres (s. u.) um.

$$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\ O\end{matrix} \quad (CH_2 \text{———} CO)$$

Lacton $C_{12}H_{20}O_2$. *B.* Aus dem isomeren flüssigen Lacton (s. o.) (aus Mentholessigester) durch ca. 3-stdg. Kochen mit Eisessig-Jodwasserstoff und rotem Phosphor (W., SCH.). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 88,5—89,5°. Rechtsdrehend. Geht beim Kochen mit Alkali in Lösung und fällt beim Ansäuern wieder aus.

6. ***Lacton der 1.2.2-Trimethyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1)(?), Dimethyl-α(?)-campholid*** $C_{12}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf Camphersäureanhydrid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kalter verdünnter Schwefelsäure (KOMPPA, *B.* **41**, 1041). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung der isomeren Carbonsäure $C_{12}H_{20}O_2$ (Bd. IX, S. 78, Nr. 3) (K.). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 83,5—85°; sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Petroläther; unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf ca. 290° für sich, mit Kaliumcyanid oder mit 50%iger Kalilauge die isomere Carbonsäure $C_{12}H_{20}O_2$ (Bd. IX, S. 78) zurück.

$$\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)\text{—}CO\\ \quad C(CH_3)_2 \quad O\\ H_2C\cdot CH\text{———}C(CH_3)_2\end{matrix} \quad (?)$$

9. **5-Oxo-3-n-amyl-2-n-amyliden-furantetrahydrid, β-n-Amyl-γ-n-amyliden-butyrolacton** $C_{14}H_{24}O_2 = \begin{matrix}H_2C\text{——}CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot C{:}CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Capronoins (Bd. I, S. 843) und Essigester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **144**, 853; *Bl.* [4] **5**, 1143). — Krystalle (aus Petroläther). Erweicht bei 100°; F: 111°. Kp_{20}: 250—260°; Kp_{12}: 230—235°.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

In diese Reihe gehören das Pyron und seine Homologen. In den Ansichten über die Konstitution dieser und analog zu formulierender Verbindungen, z. B. des 2.3-Benzo-pyrons-(4) (Chromons), des 2-Phenyl-chromons (Flavons), des Dibenzopyrons (Xanthons), herrscht noch keine Übereinstimmung. Die übliche, von HAITINGER, LIEBEN, *M.* **5** [1884], 366;

6 [1885], 283 herrührende und von BRÜHL, *B.* **24** [1891], 2454 durch refraktometrische Untersuchungen gestützte Formel des Pyrons $O{:}C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}O$ wurde von COLLIE, *Soc.* **85** [1904], 973 aus chemischen und physikalischen Gründen angezweifelt; er stellte die Brückenformel: $C{<}^{CH-CH}_{CH=CH}{>}O$ (mit Brücke C···O···O) auf, die die Indifferenz des Pyrons gegen Carbonylreagenzien, seine Fähigkeit mit Säuren salzartige Additionsprodukte zu liefern und das optische Verhalten (Brechungsvermögen und Lichtabsorption) der Verbindungen von diesem Typus (vgl. HOMFRAY, *Soc.* **87** [1905], 1447; BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* **95** [1909], 144, 158; ROSS, *C.* **1927** I, 2422) erklären sollte. Gegen COLLIES Auffassung sprechen nach WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **38** [1905], 1463; PUMMERER, *B.* **42** [1909], 3554 verschiedene chemische Tatsachen, so die Unbeständigkeit gegen Kaliumpermanganat und die leichte Aufspaltbarkeit des Pyrons zu Derivaten des Bis-oxymethylen-acetons; vgl. hierzu auch PALAZZO, ONORATO *G.* **35** II [1905], 488. BOON, WILSON, HEILBRON, *Soc.* **105** [1914], 2177 schließen aus vergleichenden Untersuchungen der Absorptionsspektren des 2.6-Dimethyl-pyrons und seiner Kondensationsprodukte mit Aldehyden, z. B. des 2.6-Bis-[4-methoxy-styryl]-pyrons, daß dem ersteren die Brückenformel, dem letzteren die übliche Ketonformel zuzuschreiben ist. HANTZSCH, *B.* **52** [1919], 1535 folgert aus den Messungen der Lichtabsorption des Dimethylpyrons und seiner Salze, daß dem ersteren die Ketonformel zukommt, in den Salzen dagegen das Carbonyl durch Addition von Säure verschwunden ist (vgl. S. 270). Auch nach v. AUWERS, *B.* **63** [1930], 2115, 2117 besteht kein Grund, die übliche Formulierung der Pyrone zu verlassen, da andere cyclische Ketone mit gleichen Doppelbindungssystemen z. B. $O{:}C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C{<}^{CH_3}_{CHCl_2}$ sich spektrochemisch ähnlich verhalten. Ebenso folgern GIBBS, JOHNSON, HUGHES, *Am. Soc.* **52** [1930], 4900 aus vergleichenden Untersuchungen der Absorptionsspektren des Dimethylpyrons und der entsprechenden Pyridin- und Pyridonderivate, sowie des Xanthons, Xanthens und Xanthydrols, daß den Pyronen und Xanthonen die chinonähnliche Ketonformel zukommt. Vgl. hierzu auch RIEGEL, REINHARD, *Am. Soc.* **48** [1926], 1334. ARNDT und Mitarbeiter, *B.* **57** [1924], 1905; **58** [1925], 1636 Anm.; **63** [1930], 587, 2963, 3125 schließen aus dem chemischen Verhalten der Pyrone und Thiopyrone, daß die verschiedenen Verbindungen dieses Typus Zwischenstufen zwischen der üblichen Ketonform $O{:}C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}O$ und der betainartigen Form $^{-}\left[O\cdot C{<}^{CH-CR}_{CH=CR}{>}O\right]^{+}$ darstellen, die um so mehr zugunsten der letzteren verschoben sind, je weniger die basischen Eigenschaften des Ringsauerstoffs durch acidifizierende Gruppen in α-Stellung abgeschwächt sind. Vgl. hierzu BURAWOY, *B.* **64** [1931], 476.

Die salzartigen Verbindungen des Pyrons und seiner Analogen mit Säuren wurden von COLLIE, TICKLE, *Soc.* **75** [1889], 715 als Oxoniumsalze mit vierwertigen Ringsauerstoff, der die beiden Bestandteile des Säuremoleküls bindet, formuliert: $O{:}C{<}^{CH:C(CH_3)}_{CH:C(CH_3)}{>}O{<}^{H}_{Ac}$ (Ac = Cl, SO_4H, NO_3 usw.). Dieser Auffassung schlossen sich BAEYER, VILLIGER, *B.* **34** [1901], 2680, 3613, 3615, 3618 an, die durch Darstellung einer Reihe anderer Oxoniumverbindungen die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs zu bestätigen suchten. WALKER, *B.* **34**, 4115; WALDEN, *B.* **34**, 4189; *Ph. Ch.* **43** [1903], 448; COEHN, *B.* **35** [1902], 2673; HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61** [1908], 282, 305; PLOTNIKOW, *B.* **39** [1906], 1800; **42** [1909], 1155 suchten mittels verschiedener physikalischer Meßmethoden (Leitfähigkeitsbestimmungen usw.) den Salzcharakter dieser Verbindungen zu beweisen. Vgl. hierzu SACKUR, *B.* **35** [1902], 1243; MC INTOSH, *Am. Soc.* **32** [1910], 543; BAGSTER, STEELE, *Chem. N.* **105** [1912], 169; KENDALL, *Am. Soc.* **36** [1914], 1224, 1243; BAEYER, PICCARD, *A.* **407** [1915], 333, 338. Diesen Beweis erbrachte RÖRDAM, *Am. Soc.* **37** [1915], 559, 565 durch Messung der Konzentration der Chlorionen und Wasserstoffionen in wäßr. Lösungen von Dimethylpyron-hydrochlorid. WERNER, *B.* **34** [1901], 3309 nahm an, daß die Pyronsalze ähnlich wie die Xanthyliumsalze die Gruppe $>O\cdot Ac$ enthalten, daß also der Wasserstoff des Säuremoleküls an den Carbonylsauerstoff getreten und ein benzoider Ring entstanden ist; die Salze des Pyrons wären danach als p-Oxy-pyroxoniumsalze $HO\cdot C{<}^{CH-CH}_{CH-CH}{>}O\cdot Ac$ (benzoide Formel) bezw. $HO\cdot C{<}^{CH-CH}_{CH=CH}{>}O\cdot Ac$ aufzufassen. Diese Formulierung ersetzte WERNER, *A.* **322** [1902], 300 durch die Auffassung der Pyronsalze als Komplexsalze, in denen, ähnlich wie der Stickstoff in Ammoniumsalzen, der Sauerstoff mit einer Nebenvalenz den Wasserstoff des Säuremoleküls bindet; z. B. in Dimethylpyronsalzen: $OC_7H_8O\ldots H\cdot Ac$; dadurch ermöglicht sich eine einheitliche Formulierung auch für Verbindungen von Pyron mit anderen

als äquimolekularen Säuremengen, sowie für Verbindungen mit Salzen, z. B. $OC_6H_4O\ldots CuCl_2$,

$$\begin{matrix} OC_5H_4O \\ OC_5H_4O \end{matrix}\cdots H \Big\rangle PtCl_6. \quad \begin{matrix} OC_5H_4O \\ OC_5H_4O \end{matrix}\cdots H \Big/$$

Vgl. hierzu PLOTNIKOW, *B.* **39** [1906], 1802; **42** [1909], 1156. COLLIE, *Soc.* **85** [1904], 972 erteilte im Anschluß an seine veränderte Formulierung der Pyrone (s. S. 269) auch deren Salzen neue Konstitutionsformeln, in denen die beiden Sauerstoffatome miteinander verbunden und vierwertig, die beiden Säurebestandteile an den Carbonylsauerstoff gebunden sind, z. B.

$$\begin{matrix} & CH{-}C\cdot CH_3 & \\ \diagup & H & \diagdown \\ C & {-}O{-} & O \\ \diagdown & Cl & \diagup \\ & CH{=}C\cdot CH_3 & \end{matrix}$$

Vgl. hierzu WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **38**, 1463; PALAZZO, ONORATO, *G.* **35** II [1905], 490; PUMMERER, *B.* **42** [1909], 3554; KENDALL, *Am. Soc.* **36** [1914], 1223, 1242. HOMFRAY, *Soc.* **87** [1905], 1449, 1453 und BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* **95** [1905], 146 fanden diese Auffassung durch optisches Verhalten (Brechungsvermögen und Lichtabsorption) der Pyronsalze bestätigt. Vgl. hierzu auch BOON, WILSON, HEILBRON, *Soc.* **105** [1914], 2177, 2179. BAEYER, *B.* **43** [1910], 2338 zeigte, daß die Verbindung des Dimethylpyrons mit Methyljodid, für die KEHRMANN, *B.* **39** [1906], 1303 die Konstitution $O:C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH:C(CH_3)\end{matrix}>O<\begin{matrix}CH_3\\I\end{matrix}$ als die wahrscheinlichste angesehen hatte, leicht in 4-Methoxy-2.6-dimethyl-pyridin übergeführt werden kann und daher als 4-Methoxy-2.6-dimethyl-pyroxoniumjodid $CH_3\cdot O\cdot C<\begin{matrix}CH\cdot C(CH_3)\\CH:C(CH_3)\end{matrix}>OI$ aufzufassen ist; analog werden die Salze des Dimethylpyrons als Oxypyroxoniumsalze: $HO\cdot C<\begin{matrix}CH{-}C(CH_3)\\CH{=}C(CH_3)\end{matrix}>O\cdot Ac$ formuliert. GOMBERG, CONE, *A.* **376** [1910], 217 vertreten die Ansicht, daß die Formulierung der Verbindungen der Pyrone mit Säuren als Oxoniumsalze nicht bewiesen ist; die Analogie dieser Verbindungen mit Additionsverbindungen der Ketone führt GOMBERG, CONE zum Schluß, daß die Additionsfähigkeit des Pyrons durch die Carbonylgruppe bedingt wird und daß diese Verbindungen wahrscheinlich die Konstitution $O<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\Ac\end{matrix}$ besitzen. Vgl. hierzu MC INTOSH, *Am. Soc.* **32** [1910], 544; STAUDINGER, KON, *A.* **384** [1911], 129; MAASS, MC INTOSH, *Am. Soc.* **34** [1912], 1275; KENDALL, *Am. Soc.* **36** [1914], 1223, 1242; SIMONIS, ELIAS, *B.* **49** [1916], 1117, 1118 Anm. KENDALL, *Am. Soc.* **36** [1914], 1242 betrachtet den Carbonylsauerstoff als den primär aktiven bei der Bildung der Verbindungen des Dimethylpyrons mit 1 Mol. Säure, die er für Oxoniumsalze mit vierwertigem Carbonylsauerstoff $O<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\C(CH_3):CH\end{matrix}>C:O<\begin{matrix}H\\Ac\end{matrix}$ hält; erst bei der Bildung von Verbindungen mit mehr als 1 Mol. Säure wirkt auch der Ringsauerstoff mit. Vgl. hierzu WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **37** [1904], 3743; **38** [1905], 1462; TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35** [1924], 751. HANTZSCH, *B.* **52** [1919], 1536, 1545, 1563 fand, daß bei der Salzbildung des Dimethylpyrons die für das Carbonyl charakteristische Absorption verschwindet und die Salze des Dimethylpyrons ähnliche Absorption zeigen wie 4-Methoxy-2.6-dimethyl-pyryliumsalze sowie die Salze des Pyridins und die N-Methyl-pyridiniumsalze; HANTZSCH schloß daraus auf die benzoide Struktur der ersteren; bei der Salzbildung des Dimethylpyrons lagert sich der Wasserstoff der Säure an das Carbonyl, der Säurerest wird vom Ringsauerstoff wie in allen („echten") Oxoniumsalzen nicht direkt, sondern ionogen gebunden: $\left[HO\cdot C\begin{matrix}CH{-}C(CH_3)\\ \\CH{-}C(CH_3)\end{matrix}O\right]Ac$ bezw. $\left[HO\cdot C<\begin{matrix}CH{-}C(CH_3)\\CH{=}C(CH_3)\end{matrix}>O\right]Ac$. Vgl. hierzu GIBBS, JOHNSON, HUGHES, *Am. Soc.* **52** [1930], 4902; GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 2307; BURAWOY, *B.* **64** [1931], 477, 479 Anm., 481. ARNDT, SCHOLZ, NACHTWEY, *B.* **57** [1924], 1905; ARNDT, LORENZ, *B.* **63** [1930], 3125 (vgl. auch ARNDT, PUSCH, *B.* **58** [1925], 1648) nehmen die von BAEYER und HANTZSCH begründete Formulierung der Pyronsalze als p-Oxy-pyryliumsalze an, sind jedoch der Ansicht, daß die positive Ladung des Kations sich aus den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome ergibt, die dem mit der Koordinationszahl 3 auftretenden Ringsauerstoff benachbart sind; dem Anion kommt kein bestimmter Bindungsort zu. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1927], S. 65 betont die Tatsache, daß verschiedene Salze der Pyrone den Additionsprodukten der Ketone analog zusammengesetzt sind, daß der Carbonylsauerstoff viel größere Affinität zu Säuren zeigt als der Äthersauerstoff und daß (besonders in der Flavon-Reihe) Halochromie auftritt, die bei Verbindungen, in denen äther-

artiger Sauerstoff salzbildend ist, nie beobachtet worden ist; PFEIFFER empfiehlt deshalb die Formulierung: $O<\begin{matrix}CR:CH\\CR:CH\end{matrix}>C:O\cdots H\cdot Ac$. Vgl. hierzu HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I [Leipzig 1931], S. 90. Zu ähnlicher Formulierung: $O<\begin{matrix}CR:CH\\CR:CH\end{matrix}>C:OH^{+}Ac^{-}$ gelangen GIBBS, JOHNSON, HUGHES, *Am. Soc.* **52** [1930], 4896, 4903, die wegen der Ähnlichkeit der Absorption des Pyrons (und seiner Anologen) in neutraler und saurer Lösung die gleiche chinoide Struktur für Pyrone und Pyronsalze annehmen.

Zur Konstitution der Verbindungen des Pyrons (und seiner Analogen) mit anderen als äquimolekularen Säuremengen und der Verbindungen mit Metallsalzen vgl. WERNER, *A.* **322** [1902], 300; PLOTNIKOW, *B.* **39** [1906], 1801; **42** [1909], 1156; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89** [1906], 868; HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349** [1906], 15; MC INTOSH, *Am. Soc.* **32** [1910], 547; PFEIFFER, *A.* **383** [1911], 98; KENDALL, *Am. Soc.* **36** [1914], 1242; SIMONIS, ELIAS, *B.* **48** [1915], 1500; ARNDT, SCHOLZ, NACHTWEY, *B.* **57** [1924], 1907; COLLIE, KLEIN, *Soc.* **1927**, 2163; DREW, *Soc.* **1928**, 518; vgl. ferner PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1927], S. 31, 65, 96.

Zur Konstitution der Verbindungen der Pyrone mit Alkohol und Alkoholaten vgl. COLLIE, STEELE, *Soc.* **77** [1900], 970; WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **38** [1905], 1462; HOMFRAY, *Soc.* **87** [1905], 1450; BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* **95** [1909], 147; PUMMERER, *B.* **42** [1909], 3554; BOON, WILSON, HEILBRON, *Soc.* **105** [1914], 2176; HEILBRON, BARNES, MORTON, *Soc.* **123** [1923], 2560.

1. Oxo-Verbindungen $C_5H_4O_2$.

HC·CH:CH
‖5 4 3|
‖6 1 2|
HC—O—CO

1. ***2-Oxo-[1.2-pyran], Pyron-(2), α-Pyron, Cumalin*** $C_5H_4O_2$, s. nebenstehende Formel. Die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Cumalin" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Destillieren des Mercurosalzes der Cumalinsäure (Syst. No. 2619) im Wasserstoffstrome (v. PECHMANN, *A.* **264**, 305). — Flüssigkeit von cumarinartigem Geruch. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei $+5^0$. Siedet unter 717 mm Druck mit geringer Zersetzung bei 206^0 bis 209^0. Kp_{30}: 120^0. $D_4^{19.5}$: 1,20006. Mit Wasser mischbar und daraus durch Pottasche abscheidbar. Löst sich in Alkalien; beim Kochen der alkal. Lösung tritt der Geruch nach Crotonaldehyd auf.

HC·CO·CH
‖5 4 3‖
‖6 1 2‖
HC—O—CH

2. ***4-Oxo-[1.4-pyran], Pyron-(4), γ-Pyron, Pyron schlechthin*** (Pyrokoman) $C_5H_4O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Pyron-carbonsäure-(2) (Komansäure) (Syst. No. 2619) (OST, *J. pr.* [2] **29**, 63). Durch trockne Destillation von Pyron-dicarbonsäure-(2.6) (Chelidonsäure) (Syst. No. 2621) (WILDE, *A.* **127**, 165; HAITINGER, LIEBEN, *M.* **5**, 363) unter Zusatz von Kupferpulver (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **37**, 3745; **38**, 1465). Beim Kochen von Pyrontetracarbonsäuretetraäthylester (Syst. No. 2622) mit $25^0/_0$iger Schwefelsäure (PERATONER, STRAZZERI, *G.* **21** I, 309). — Hygroskopische Krystalle. F: $32,5^0$ (H., L.; WILL., PU., *B.* **37**, 3745), 32^0 (O.), 30^0 (PE., ST.). Kp: $210-215^0$ (O.), 215^0 (H., L.). Kp_{13}: 97^0 (WILL., PU., *B.* **37**, 3745). Ist nicht mit Wasserdampf flüchtig (WILL., PU., *B.* **37**, 3745). Ist im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur stark flüchtig (WILL., PU., *B.* **38**, 1471 Anm.). Sehr leicht löslich in Wasser (H., L.), Äther, Chloroform und Eisessig, leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Petroläther, sehr wenig in kaltem Schwefelkohlenstoff (WILL., PU., *B.* **37**, 3745). Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe (H., L.). Mol.-Refraktion des Pyrons und seines Hydrochlorids: HOMFRAY, *Soc.* **87**, 1452, 1453. Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* **95**, 146. — Reduziert FEHLINGsche Lösung (H., L.). Wird von Alkalien zu Diformylaceton (Bis-oxymethylenaceton, Bd. I, S. 806) aufgespalten (WILL., PU., *B.* **38**, 1462). Gibt mit Brom in Gegenwart von Jod, Eisenchlorid oder Phosphor ein gelbes Perbromid, welches bei der Zersetzung mit Wasserdampf 3-Brom- und 3.5-Dibrom-pyron neben Pentabromaceton (Bd. I, S. 659) liefert (FEIST, BAUM, *B.* **38**, 3566; vgl. F., *B.* **39**, 3660; **40**, 3647). Gibt beim Erwärmen mit Jod und Kalilauge Jodoform (H., L.). Beim Abdampfen von Pyron mit Ammoniak (H., L.) oder beim Erhitzen mit Ammoniak auf $120-140^0$ (PE., ST.) entsteht 4-Oxy-pyridin (Syst. No. 3111). Beim Behandeln von Pyron mit Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure entsteht das Trisdiäthylacetal des Diformylacetons (Bd. I, S. 806) (WILL., PU., *B.* **38**, 1469).

Salzartige Additionsverbindungen des Pyrons. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 269—271. $C_5H_4O_2 + HCl$. *B.* Aus Pyron und äther. Salzsäure (WILL., PU., *B.* **37**, 3745). Weiße hygroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 139^0. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Verliert im Vakuum über Natronkalk Chlorwasserstoff; gibt besonders in wäßr. Lösung an Äther Pyron ab. — Oxalate $3C_5H_4O_2 + C_2H_2O_4$. *B.* Aus 2 oder 3 Mol.-Gew. Pyron mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure in warmem Wasser (WILL., PU., *B.*

37, 3746). Prismen. F: 139°. — $C_5H_4O_2 + C_2H_2O_4$. *B.* Aus Pyron und der berechneten Menge Oxalsäure in Äther (WILL., PU., *B.* 37, 3746). Tafeln. F: 136,5°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Alkohol. — Pikrat $C_5H_4O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 129° (WILL., PU., *B.* 37, 3746). — $4C_5H_4O_2 + 7AgNO_3$(?). *B.* Aus Pyron und alkoh. Silbernitratlösung (WILL., PU., *B.* 37, 3747). Täfelchen. F: 162° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol. — $3C_5H_4O_2 + HCl + AuCl_3$. *B.* Aus überschüssigem Pyron und Goldchlorwasserstoffsäure in Äther (WILL., PU., *B.* 37, 3746). Täfelchen. F: 116,5°. — $2C_5H_4O_2 + HCl + AuCl_3$. Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in Äther (WILL., PU., *B.* 37, 3746). Schuppen. F: 116,5°. — $2C_5H_4O_2 + CaCl_2$. *B.* Aus Pyron und alkoh. Chlorcalciumlösung (WILL., PU., *B.* 37, 3746). Hygroskopische Prismen. Löslich in ca. 1 Tl. Wasser, in 9,1 Tln. kaltem und 7,5 Tln. siedendem Alkohol; aus der konzentrierten wäßrigen Lösung läßt sich Pyron ausäthern. — $C_5H_4O_2 + HgCl_2$. Tafeln. Schmilzt unscharf bei 190°; leicht löslich in Alkohol (WILL., PU., *B.* 37, 3747). — $4C_5H_4O_2 + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbenes Krystallpulver (WERNER, *A.* 322, 312).

3-Brom-pyron $C_5H_3O_2Br = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CBr \\ \| \quad\quad \| \\ HC\text{—}O\text{—}CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Pyron mit Brom in Gegenwart von Jod, Eisenchlorid oder Phosphor auf dem Wasserbade entsteht ein Perbromid, das bei der Behandlung mit Wasserdampf neben Pentabromaceton (Bd. I, S. 659) 3.5-Dibrom-pyron und 3-Brom-pyron liefert (FEIST, BAUM, *B.* 38, 3566; vgl. F., *B.* 39, 3660; 40, 3647). — Prismen (aus Ligroin). Erweicht bei ca. 109° und schmilzt bei 114°.

3.5-Dibrom-pyron $C_5H_2O_2Br_2 = \begin{matrix} BrC\cdot CO\cdot CBr \\ \| \quad\quad \| \\ HC\text{—}O\text{—}CH \end{matrix}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Ligroin oder Wasser). F: 157,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser (F., B., *B.* 38, 3567). — Beim Sättigen der absolut-alkoholischen Lösung mit Ammoniak entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-pyridin (Syst. No. 3111) (F., B.).

3. ***2¹-Oxo-2-methyl-furan, 2-Formyl-furan, α-Furylformaldehyd, Furfurol, Furfural*** $C_5H_4O_2 = OC_4H_3\cdot CHO$. Stellungsbezeichnung s. in nebensteh. Formeln. $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ \|^{4} \quad {}^{3}\| \\ \|_{5} \;\; {}_{1} \;\; {}_{2}\| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CHO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ \|\gamma \quad \beta\| \\ \|\delta \quad \alpha\| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CHO \end{matrix}$.

Vorkommen und Bildung. Furfurol bildet sich beim trocknen Erhitzen von Kohlenhydraten (H. SCHIFF, *A.* 239, 380). Furfurol entsteht aus Arabinose (Bd. I, S. 860) beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200° (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* 123, 625; *A. ch.* [7] 11, 176). Entsteht in beträchtlicher Menge bei der Hydrolyse von Pentosen und pentosehaltigen Produkten, so bei der Einw. siedender verdünnter Schwefelsäure auf Arabinose (STONE, TOLLENS, *B.* 21, 2150; *A.* 249, 227, 234), Kirschgummi (STONE, TOLLENS, *B.* 21, 2151; *A.* 249, 238), Traganthgummi (STONE, TOLLENS, *B.* 21, 2151; *A.* 249, 238; vgl. HILGER, DREYFUS, *B.* 33, 1180), Gummi arabicum (STONE, TOLLENS, *B.* 21, 2151; *A.* 249, 238), ausgewaschene Rübendiffusionsschnitzel (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 237), Xylose (Bd. I, S. 865) (STONE, TOLLENS, *B.* 21, 2151; *A.* 249, 236 Anm.; WHEELER, TOLLENS, *B.* 22, 1046; *A.* 254, 312, 328), Holzgummi (WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 322, 324) oder auch auf Gerstenstroh (CROSS, BEVAN, SMITH, *B.* 28, 1940) oder Weizenstroh (ALLEN, TOLLENS, *B.* 23, 137). Zur Bildung von Furfurol aus Rohcellulosen verschiedener Herkunft s. CROSS, BEVAN, SMITH, *B.* 26, 2522; 27, 1063; 28, 1943; 29, 1457; SMITH, *Soc.* 65, 473. Bei der Destillation von Seealgen (Fucus nodosus u. a.), Moos (Sphagnum), Flechten (Cetraria islandica, Usnea u. a.) mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 74, 284; OLIVERI, PERATONER, *G.* 19, 635; BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 114). Bei der Destillation von trocknen Biertrebern mit verd. Schwefelsäure (1:3) (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 240). Bei der Destillation von Quittenschleim mit verd. Schwefelsäure (1:3) (GANS, TOLLENS, *B.* 21, 2152; *A.* 249, 248). Bei der Destillation von Weizenmehl mit verd. Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und Wasser) (STENHOUSE, *A.* 35, 301). Bei der Destillation von Kleie mit verd. Schwefelsäure (FOWNES, *A.* 54, 52; CAHOURS, *A. ch.* [3] 24, 278; STENHOUSE, *A.* 74, 280; SCHWANERT, *A.* 116, 258; STONE, TOLLENS, *A.* 249, 239). Bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (v. BABO, *A.* 85, 100). Aus Lyxose (Bd. I, S. 868) beim Destillieren mit Salzsäure (WOHL, LIST, *B.* 30, 3106). Beim Kochen von Glykuronsäure (Bd. III, S. 884) mit verd. Salzsäure (GÜNTHER, TOLLENS, *B.* 23, 1752; GÜNTHER, DE CHALMOT, TOLLENS, *B.* 25, 2569; MANN, TOLLENS, *A.* 290, 157; LEFÈVRE, TOLLENS, *B.* 40, 4513; *C.* 1908 I, 118). Furfurol entsteht auch bei der Destillation von Glykose mit rauchender Salzsäure und wenig Eisenchlorid (VON LEERSUM, *B. Ph. P.* 5, 511). Aus d-Glykoson (Bd. I, S. 932) beim Erhitzen mit

Wasser im geschlossenen Rohr auf 140⁰ (E. FISCHER, *B.* **22**, 93) sowie beim Kochen mit Salzsäure (MANN, KRÜGER, TOLLENS, *Z. Ang.* **9**, 45). Aus dl-Glykoson (Bd. I, S. 933) beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140⁰ (E. FISCHER, TAFEL, *B.* **22**, 99). Bei der trocknen Destillation von Saccharose (VÖLCKEL, *A.* **85**, 65). Beim Kochen von wäßr. Saccharoselösungen (FOERSTER, *B.* **15**, 322; LA WALL, *C.* **1909** II, 1736). Beim Kochen von Saccharose mit verd. Weinsäure oder Milchsäure (FOERSTER, *B.* **15**, 323). Bei der Destillation von Saccharose mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* **3**, 141). Beim Erhitzen von Glykosiden (H. SCHIFF, *A.* **239**, 381). Beim Kochen von Krapp mit Schwefelsäure oder Aluminiumsulfatlösung (STENHOUSE, *A.* **130**, 327, 328; *A.* **156**, 197). Aus Stärke bei trocknem Erhitzen auf etwa 200⁰ oder in Gegenwart von Säure auf 100⁰ (SESTINI, *C.* **1898** II, 182). Aus Stärke durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Destillieren des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (MANN, KRÜGER, TOLLENS, *Z. Ang.* **9**, 45). Bei der trocknen Destillation des Holzes (VÖLCKEL, *A.* **86**, 69, 71), namentlich beim Erhitzen von Eichenholz auf höchstens 200⁰ (HILL, *B.* **10**, 936; *Am.* **3**, 36); findet sich daher im rohen Holzessig (VÖLCKEL) und wurde auch im käuflichen Eisessig von V. MEYER, *B.* **11**, 1870 nachgewiesen. Beim Erhitzen von Holz mit Wasser auf 198⁰ (WILLIAMS, *Chem. N.* **26**, 231, 293; MÜLLER, *Chem. N.* **26**, 247). Bei der Destillation von Sägemehl mit verd. Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und Wasser) (STENHOUSE, *A.* **35**, 302). Entsteht bei der trocknen Destillation der Wurzeln abgestorbener Stämme von Pinusarten und findet sich deshalb im finnländischen Kienöl (ASCHAN, *Z. Ang.* **20**, 1816). Entsteht beim Rösten des Malzes und findet sich daher in den meisten Bierwürzen, öfters auch in sehr geringer Menge im Bier (BRAND, *C.* **1898** II, 146; vgl. FOERSTER, *B.* **15**, 324). Bildet sich beim Rösten des Kaffees und findet sich deshalb im Kaffeeöl (ERDMANN, *B.* **35**, 1852; vgl. H. SCHIFF, *A.* **239**, 382). Beim trocknen Erhitzen von Brotkruste (SESTINI, *C.* **1898** II, 182). Entsteht bei der Destillation von Humussubstanzen aus abgestorbenen Blättern und Komposterde mit Wasser (BERTHELOT, *C. r.* **141**, 433). Entsteht bei der Spiritusbrennerei, ist daher im Fuselöl enthalten (FOE., *B.* **15**, 230, 322). Entsteht bei der Herstellung mancher äther. Öle (vgl. hierzu SEMMLER, *B.* **39**, 731); findet sich z. B. in den Destillationswässern von Kümmelöl und Moschuskörneröl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 880), im Vorlauf des Nelkenöls (SCHIMMEL & Co., Bericht April **1897**, 50; ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 154); im Ceylonzimtöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** I, 1059; D. R. P. 134789; *C.* **1902** II, 1486); im Petitgrainöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** II, 1208). Aus Inosit (Bd. VI, S. 1194) beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder Borsäureanhydrid (NEUBERG, *Bio. Z.* **9**, 552). Beim Kochen von Eiweißkörpern, z. B. Fibrin, Globulin usw. mit verd. Schwefelsäure (2 Tle. H_2SO_4 + 1 Tl. Wasser) (v. UDRÁNSZKY, *H.* **12**, 392).

Darstellung. Man destilliert 200 g Kleie mit einem Gemisch von 200 g konz. Schwefelsäure und 600 g Wasser so weit ab, bis das Destillat etwa 600 ccm beträgt; dieses neutralisiert man mit Soda, setzt etwa 150 g Kochsalz zu und destilliert ungefähr 200 ccm ab; nach abermaliger Sättigung mit Kochsalz wird mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft und der Rückstand durch Destillation gereinigt (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl., Braunschweig [1908], S. 77; vgl. BIELER, TOLLENS, *A.* **258**, 113). Reinigung von Rohfurfurol: STENHOUSE, *A.* **156**, 198. Darstellung aus Maiskolben: Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 274. Darstellung aus Maiskolben und Haferhülsen im großen: G. COHN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1930], S. 443).

Physikalische Eigenschaften. Farbloses, eigentümlich riechendes Öl, das beim Stehen braun wird und langsam verharzt (FOWNES, *A.* **54**, 54). Kp: 161,6⁰ (Fo.), 162⁰ (VÖLCKEL, *A.* **85**, 65; CAHOURS, *A. ch.* [3] **24**, 279; *A.* **69**, 84); Kp_{743}: 160,5—160,7⁰ (R. SCHIFF, *A.* **220**, 103). $Kp_{754,5}$: 161,4—161,8⁰ (BRÜHL, *A.* **235**, 7). Furfurol ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (STENHOUSE, *A.* **35**, 302). D_4^0: 1,1808 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 220); D_4^0: 1,1811; D_4^{25}: 1,1544; D_4^{50}: 1,1284 (WAL., *Ph. Ch.* **65**, 140); $D^{13,5}$: 1,1636 (STENH., *A.* **74**, 286); $D^{15,5}$: 1,168 (Fo.); D_4^{20}: 1,1594 (BR., *A.* **235**, 7); $D_4^{24,8}$: 1,15548 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 353). D^{25}: 1,1539 (GETMAN, *Am. Soc.* **30**, 1079); $D_4^{160,5}$: 1,00255 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 103). Löslich in 11 Tln. Wasser bei 13⁰ (STENH., *A.* **74**, 286). Gegenseitige Löslichkeit von Furfurol und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 454. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (STENH., *A.* **35**, 303; Fo., *A.* **54**, 54). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WAL., *Ph. Ch.* **55**, 683. Ionisierungsvermögen: WAL., *Ph. Ch.* **54**, 150. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 667. $n_\alpha^{24,8}$: 1,51642; $n_D^{24,8}$: 1,52414; $n_\beta^{24,8}$: 1,45515 (KAN., *J. pr.* [2] **31**, 352); n_α^{20}: 1,51862; n_D^{20}: 1,52608; n_γ^{20}: 1,56484 (BRÜHL, *A.* **235**, 7); n_D^{25}: 1,52345 (WAL., *Ph. Ch.* **59**, 394). Molekular-Refraktion in Eisessig: CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 94. Absorption im Ultraviolett: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **73**, 599. Oberflächenspannung und Binnendruck: WAL., *Ph. Ch.* **65**, 140; **66**, 393. Viscosität: GETMAN, *Am. Soc.* **30**, 1079; WAL., *Ph. Ch.* **55**, 220. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen: 559,8 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] **7**, 36). Spezifische Wärme: ANDRÉ, *C. r.* **128**, 1038. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; WAL., *Ph. Ch.* **54**, 150. Elektrische

Absorption: DR., *Ph. Ch.* **23**, 310. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 325; **9**, 133. Elektrisches Leitvermögen: WAL., *Ph. Ch.* **46**, 134.

Chemisches Verhalten. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Furfurol in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677. Furfurol liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd 3(?)-Oxy-furfurol (Syst. No. 2508), 3(?)-Oxy-brenzschleimsäure (Syst. No. 2614) und Säuren der Fettreihe (CROSS, BEVAN, HEIBERG, *Soc.* **75**, 749). Gibt bei der Einw. von Sulfomonopersäure 5-Oxy-furfurol (5-Oxo-4.5-dihydro-furfurol) (Syst. No. 2476) und dann (wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von 5-Oxy-brenzschleimsäure) Bernsteinsäure und Ameisensäure (CROSS, BEVAN, BRIGGS, *B.* **33**, 3132). Wird von Braunstein und Schwefelsäure wie auch von Chromsäure vollständig zersetzt (CAHOURS, *A. ch.* [3] **24**, 281; *A.* **69**, 85). Mit verdünnter wie auch mit konzentrierter Salpetersäure entsteht Oxalsäure (CA.; STENH., *A.* **74**, 282). Beim Kochen der wäßr. Lösung von Furfurol mit frisch gefälltem Silberoxyd (SCHWANERT, *A.* **116**, 259) oder beim Behandeln mit Silbernitrat und Barytlauge (DELÉPINE, BONNET, *C. r.* **149**, 40; *Bl.* [4] **5**, 883) entsteht Brenzschleimsäure (Syst. No. 2574). Diese entsteht auch bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung (VOLHARD, *A.* **261**, 379; FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 610; FRANKLAND, ASTON, *Soc.* **79**, 515; PICKARD, NEVILLE, *Soc.* **79**, 847 Anm.). Furfurol liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei etwa 190° Furfurylalkohol (S. 112), bei etwa 270° Furan(?) neben Kohlenoxyd (PADOA, PONTI, *R. A. L.* [5] **15** II, 610; *G.* **37** II, 108, 111). Beim Behandeln von Furfurol mit Natriumamalgam (SCHMELZ, BEILSTEIN, *A. Spl.* **3**, 275) in schwach essigsaurer Lösung (BAEYER, *B.* **10**, 356) entsteht Furfurylalkohol. Zur elektrolytischen Reduktion von Furfurol vgl. LAW, *Soc.* **89**, 1517, 1526. Beim Behandeln von Furfurol mit wäßriger (H. SCHIFF, *A.* **239**, 374; **261**, 255; **272**, 306; v. WISSEL, TOLLENS, *A.* **272**, 293; ERDMANN, *B.* **35**, 1855) oder alkoholischer (ULRICH, *Chem. N.* **3**, 116; *J.* **1860**, 269; LIMPRICHT, *A.* **165**, 279; HILL, *Am.* **3**, 37; BIELER, TOLLENS, *A.* **258**, 120) Alkalilauge wird Furfurol in Brenzschleimsäure und Furfurylalkohol übergeführt. Furfurol gibt beim Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) (SIMONIS, *B.* **32**, 2084). Zur Einw. von Phosphorpentachlorid auf Furfurol vgl. H. SCHIFF, *A.* **239**, 378. Furfurol gibt beim Kochen mit Brom und Wasser Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) (SIMONIS, *B.* **32**, 2085). Beim Stehenlassen von Furfurol mit wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Hydramid des Furfurols $(OC_4H_3 \cdot CH)_3N_2$ (S. 281) (FOWNES, *A.* **54**, 55; R. SCHIFF, *B.* **10**, 1188). Beim Behandeln von Furfurol mit salzsaurem Hydroxylamin und der zur Neutralisation der Salzsäure nötigen Menge Soda erhält man Furfur-syn-aldoxim (S. 281); bei Einw. von stark natronalkalischer Hydroxylaminlösung auf Furfurol entsteht ein Gemisch von Furfur-syn- und anti-aldoxim (S. 281, 282) (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2573, 2574, 2582; vgl. ODERNHEIMER, *B.* **16**, 2988). Beim Behandeln von Furfurol in verdünnter wäßriger Lösung mit Hydrazinsulfat entsteht Furfuraldazin $OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_4H_3O$ (S. 284) (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 469; KNÖPFER, *M.* **30**, 33). Beim Behandeln von Furfurol in alkoh. Lösung mit alkoh. Schwefelammonium oder mit trocknem Schwefelwasserstoff entsteht das polymere Thiofurfurol $\left[\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ \overset{\|}{H}C \cdot O \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH \cdot S\text{—} \end{matrix}\right]_x$ (S. 285) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **24**, 283; *A.* **69**, 86; BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 3594, 3597). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Furfurol in alkoh. Salzsäure entstehen die α-Form und die β-Form des trimeren Thiofurfurols $\begin{matrix} OC_4H_3 \cdot HC\text{——}S\text{——}CH \cdot C_4H_3O \\ S \cdot CH(C_4H_3O) \cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 3031) (B., FR., *B.* **24**, 3592). Furfurol verbindet sich mit Natriumdisulfit zu furfurolschwefligsaurem Natrium (S. 278) (SCHWANERT, *A.* **116**, 261). Bei der Einw. von Kalium auf Furfurol erfolgt heftige Explosion unter reichlicher Abscheidung von Kohle (FOWNES, *A.* **54**, 55). Behandelt man 2 At.-Gew. Brom in äther. Lösung mit 1 At.-Gew. Magnesium und fügt zu der entstandenen Verbindung $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot MgBr$ (Bd. I, S. 322) Furfurol, so erhält man eine Verbindung $C_9H_{14}O_3Br_2Mg$ $= (C_2H_5)_2O(Br) \cdot CH(C_4H_3O) \cdot O \cdot MgBr(?)$ (S. 278) (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3265).

Furfurol gibt mit Nitromethan (Bd. I, S. 74), gelöst in wäßr. Kalilauge, β-Nitro-α-[α-furyl]-äthylen (S. 47) (PRIEBS, *B.* **18**, 1362; THIELE, LANDERS, *A.* **369**, 303). Kondensiert man Furfurol mit Nitromethan in Gegenwart von methylalkoholischer Natriummethylatlösung unter Kühlung, so entsteht das Natriumsalz des β-Nitro-α-[α-furyl]-äthylalkohols (S. 113), das durch Zinkchlorid und Eisessig in β-Nitro-α-[α-furyl]-äthylen übergeführt werden kann (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **135**, 41; *Bl.* [3] **29**, 525). Beim Erwärmen von Furfurol mit Acetaldehyd und Natronlauge entsteht β-[α-Furyl]-acrolein (S. 305) (SCHMIDT, *B.* **13**, 2342; RÖHMER, *B.* **31**, 283). Einw. von Furfurol auf Chloralammoniak (Bd. I, S. 624): R. SCHIFF, *B.* **11**, 2166. Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd (Bd. I, S. 671) auf 1 Mol.-Gew. Furfurol in Gegenwart von alkoh. Kali entsteht 2-[α.γ-Dioxy-β.β-dimethyl-propyl]-furan (S. 155) (LINDAUER, *M.* **21**, 72). Furfurol liefert mit überschüssigem Aceton bei Einw. von wäßr. Natronlauge Furfurylidenaceton (S. 306) (SCHMIDT, *B.* **14**, 575, 1459; CLAISEN, PONDER, *A.* **223**, 144). Bei der Einw. von überschüssigem Furfurol auf Aceton in wäßrig-äthylalkoho-

lischer (CLAI., Po., *A.* **223**, 146) oder wäßrig-methylalkoholischer (MINUNNI, *G.* **27** II, 274) Lösung bildet sich Difurfurylidenaceton (Syst. No. 2745). Beim Kochen von Furfurol mit Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) in Alkohol unter Zusatz von wenig Salmiak bildet sich Furfuroldiäthylacetal (S. 278) (CLAI., *B.* **40**, 3907). Dieses entsteht auch beim Stehenlassen einer alkoh. Lösung von Furfurol mit salzsaurem Formiminoäthyläther (Bd. II, S. 28) in der Kälte (CLAI., *B.* **31**, 1015). Beim Kochen von Furfurol mit Cyankalium in alkoholisch-wäßriger Lösung entsteht Furoin $OC_4H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_4H_3O$ (Syst. No. 2806) (E. FISCHER, *A.* **211**, 218). Beim Erhitzen eines Gemisches von Furfurol und Benzaldehyd mit alkoholisch-wäßriger Cyankaliumlösung entsteht neben geringen Mengen Benzoin und Furoin Benzfuroin $OC_4H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2512) (E. FI., *A.* **211**, 228; vgl. WERNER, DETSCHEFF, *B.* **38**, 71). Beim Behandeln von Furfurol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid und Eisessig (LAW, *Ch. Z.* **32**, 366) oder von konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1220) entsteht Furfurylidendiacetat (S. 278). Beim Erhitzen von Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht β-[α-Furyl]-acrylsäure (F: 141°) (Syst. No. 2575) (BAEYER, *B.* **10**, 357; MARCKWALD, *B.* **20**, 2812; GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* **12**, 314). Analog entsteht beim Erhitzen von Furfurol mit Buttersäureanhydrid (Bd. II, S. 274) und Natriumbutyrat (Bd. II, S. 269) α-Äthyl-β-[α-furyl]-acrylsäure (Syst. No. 2575) (BAEYER, TOENNIES, *B.* **10**, 1364; vgl. CARTER, *Am. Soc.* **50** [1928], 2299). Beim Erhitzen mit Isobuttersäureanhydrid (Bd. II, S. 292) in Gegenwart von isobuttersaurem Kalium (BAE., Toe.) oder geschmolzenem Natriumacetat (TOE., STAUB, *B.* **17**, 851) bildet sich β-Methyl-α-[α-furyl]-α-propylen (S. 48). Furfurol gibt beim Erwärmen mit Hippursäure (Bd. IX, S. 225) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade 2-Phenyl-4-furfurylidenoxazolon $\begin{matrix} OC_4H_3\cdot CH:C-N \\ OC-O \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4444) (ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 283). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Furfurol und phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht α-Phenyl-β-[α-furyl]-acrylsäure (Syst. No. 2579) (RÖHMER, *B.* **31**, 282). Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von Furfurol und Oxamidsäurehydrazid (Bd. II, S. 559) entsteht Furfurol-semioxamazon (S. 284) (KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). Beim Erhitzen von Furfurol mit Malonsäure (Bd. II, S. 566) in Gegenwart von Amylamin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702) oder von Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **27**, 285) entsteht Furfurylidenmalonsäure (Syst. No. 2596). Diese entsteht auch bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Furfurol mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade (KN., *B.* **31**, 2614). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Furfurol mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure und 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad, so erhält man β-[α-Furyl]-acrylsäure (KN., *B.* **31**, 2614). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Furfurol und Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MARCKWALD, *B.* **21**, 1081) oder mit Piperidin (KN., *B.* **31**, 2595) entsteht Furfurylidenmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 2596). Beim Eintragen von alkoh. Natriumäthylatlösung in ein warmes Gemisch von Furfurol und Malonsäure-diamid (Bd. II, S. 582) entsteht Furfurylidenmalonsäure-diamid (Syst. No. 2596) (HEUCK, *B.* **28**, 2255). Bei der Kondensation von Furfurol mit Cyanessigester (Bd. II, S. 585) in alkoh. Lösung mittels geringer Mengen Natriumäthylat bildet sich α-Cyan-β-[α-furyl]-acrylsäure-äthylester (Syst. No. 2596) (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 16; HEUCK, *B.* **27**, 2625); statt Natriumäthylat läßt sich als Kondensationsmittel auch Essigsäureanhydrid (HEUCK, BERTINI, *G.* **31** I, 277) oder Piperidin (BER.) oder Methylamin (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 118) verwenden. Läßt man Cyanessigester auf Furfurol in Gegenwart von wäßr. Ammoniak einwirken, so entsteht 2.6-Dioxy-4-α-furyl-3.5-dicyan-pyridin (Syst. No. 4329) (GUA.). Beim Erhitzen von Furfurol mit wasserfreiem bernsteinsaurem Natrium (Bd. II, S. 606) bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid entstehen α.δ-Di-[α-furyl]-fulgid $\begin{matrix} OC_4H_3\cdot CH:C\cdot CO \\ OC_4H_3\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2960) und α.β-Difurfuryliden-propionsäure (Syst. No. 2853) (TITHERLEY, SPENCER, *Soc.* **85**, 186; vgl. FICHTER, SCHEUERMANN, *B.* **34**, 1631). Verwendet man bei dieser Kondensation statt Essigsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid, so entsteht ausschließlich α.β-Difurfuryliden-propionsäure (TI., SP., *Soc.* **85**, 191). Furfurol kondensiert sich mit Bernsteinsäurediäthylester (Bd. II, S. 609) in Gegenwart von Natriumäthylat zu γ-[α-Furyl]-itaconsäure (Syst. No. 2596) und α.δ-Di-[α-furyl]-fulgensäure $[OC_4H_3\cdot CH:C(CO_2H)-]_2$ (Syst. No. 2874) (FI., SCH., *B.* **34**, 1626; STOBBE, ECKERT, *B.* **38**, 4079). Furfurol reagiert mit γ.γ-Dimethyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 786) bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von α.α-Dimethyl-δ-[α-furyl]-fulgensäure $OC_4H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$ (Syst. No. 2597) (STO., ECK., *B.* **38**, 4077). Analog entsteht mit γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 949) α.α-Diphenyl-δ-[α-furyl]-fulgensäure $OC_4H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2605) (STO., ECK.). Beim Versetzen eines Gemisches von Furfurol und Urethan (Bd. III, S. 22) mit einem Tropfen Salzsäure unter Kühlung entsteht Furfurylidendiurethan (S. 281) (BISCHOFF, *B.* **7**, 1081). Furfurol reagiert mit Harnstoff (Bd. III, S. 42) beim Kochen in

konz. Lösung bei Gegenwart einiger Tropfen Acetessigester oder beim Zusammenschmelzen unter Bildung von Difurfurylidentriharnstoff (S. 281) (BIGINELLI, *G.* **23** I, 388). Furfurol reagiert mit Isooxyharnstoff (Bd. III, S. 96), gelöst in eiskaltem Wasser, unter Bildung von N-Carbaminyl-isofurfuraldoxim (Syst. No. 4400) (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 53, 55). Beim Erhitzen von Furfurol mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) und Eisessig entsteht Furfurylidenbrenztraubensäure (Syst. No. 2619) (RÖHMER, *B.* **31**, 281). Furfurol kondensiert sich mit der äquimolekularen Menge Acetessigester (Bd. III, S. 632) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei 150—160° (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 175) oder in Gegenwart von wenigen Tropfen Piperidin bei —15 bis —10° (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 734) zu Furfurylidenacetessigester (Syst. No. 2619). Beim Stehenlassen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Furfurol unter Zusatz von wenig Piperidin bei Zimmertemperatur entsteht 1-Methyl-3-α-furyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(C_4H_3O)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$CH_3\cdot(HO)C$——CH_2——CO
(Syst. No. 2626) (KN., *A.* **303**, 244; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94; KN., *B.* **36**, 2118). Beim Kochen von Furfurol mit Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) und entwässertem Natriumacetat entsteht β-Furfuryliden-lävulinsäure (Syst. No. 2619) (KEHRER, KLEBERG, *B.* **26**, 346); benutzt man zur Kondensation wäßrig-alkoholische Natronlauge, so bildet sich die δ-Furfuryliden-lävulinsäure (LUDWIG, KEHRER, *B.* **24**, 2776; vgl. ERDMANN, *B.* **24**, 3201) neben β.δ-Difurfuryliden-lävulinsäure (Syst. No. 2895) (KE., KL., *B.* **26**, 349; HOFACKER, KEHRER, *B.* **28**, 917). Furfurol gibt mit Acetondicarbonsäuredimethylester (Bd. III, S. 790) in Anwesenheit von Ammoniak 4-α-Furyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2)-tetramethylester

$HC(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$
$OC_4H_3\cdot HC\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$
(Syst. No. 2626) (PETRENKO-KRITSCHENKO, LEWIN, *B.* **40**, 2883; RABE, ELZE, *A.* **323**, 94; RA., Priv.-Mitt.). Furfurol reagiert mit der äquimolekularen Menge Methylamin (Bd. IV, S. 32) in wäßr. Lösung unter Bildung von Furfuryliden-methylamin (S. 278) (SCHWABBAUER, *B.* **35**, 410; LITTERSCHEID, *A.* **335**, 371). Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Furfurol mit 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in wäßr. Lösung unter Abkühlung entsteht Furfuryliden-bis-dimethylamin (S. 280) (LITT., *A.* **335**, 375). Mischt man 1 Mol.-Gew. Furfurol mit 1 Mol.-Gew. Anilin (Bd. XII, S. 59), so entsteht Furfuryliden-anilin (S. 279) (DE CHALMOT, *A.* **271**, 12). Bringt man Furfurol mit äquimolekularen Mengen von Anilin und salzsaurem Anilin in alkoh. Lösung zusammen, so entsteht 1.5-Bis-phenylimino-pentanon-(2) (bezw. eine desmotrope Form) („Furfuranilin", Bd. XII, S. 211) (STENHOUSE, *A.* **156**, 200; H. SCHIFF, *A.* **201**, 355; **239**, 352; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3826; DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123; KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 556). Läßt man auf äquimolekulare Mengen Furfurol und Brenztraubensäure in absolut-alkoholischer Lösung 1 Mol.-Gew. Anilin einwirken und erwärmt die Mischung noch einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man 2-α-Furyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 4312) (DOEBNER, *A.* **242**, 285). Läßt man diese Reaktion in kaltgehaltener alkoholischer oder ätherischer Lösung vor sich gehen, so entsteht N-Phenyl-β-phenylimino-α'-[α-furyl]-α-pyrrolidon

HC——CH H_2C————$C:N\cdot C_6H_5$
$HC\cdot O\cdot C$——$HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$
(Syst. No. 4298) (DOE., *A.* **242**, 284; vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 487; SIMON, *A. ch.* [8] **12**, 17; BORSCHE, *B.* **41**, 3886). Beim Verdunsten einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Furfurol, Methylanilin (Bd. XII, S. 135) und Anilinhydrochlorid entsteht 5-Phenylimino-1-methylanilino-penten-(1)-on-(4) bezw. 5-Phenylimino-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-ol-(4) (Bd. XII, S. 555) (H. SCHIFF, *A.* **239**, 356; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824; DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123; KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 556). Beim Behandeln eines Gemisches von Furfurol und Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) mit Zinkchlorid entsteht Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[α-furyl]-methan (Syst. No. 2641) (O. FISCHER, *A.* **206**, 141). Beim Stehenlassen von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) mit Furfurol in alkoh. Lösung entsteht die Verbindung $C_{19}H_{18}O_6N_4$, d. i. N-[3-Nitro-phenyl]-α-[3-nitro-phenyliminoformyl]-pyrrol

HC————CH
$HC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ $+ C_2H_5\cdot OH$

(Syst. No. 3181) (H. SCHIFF, *A.* **201**, 357; vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] **88** [1913], 199, 222). Beim Vermischen von Furfurol mit β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) entsteht Furfuryliden-β-naphthylamin (S. 279) (H. SCHIFF, *A.* **239**, 350). Beim Stehenlassen von Furfurol und Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in alkoh. Lösung entsteht Difurfuryliden-benzidin (S. 280) (H. SCHIFF, *A.* **201**, 361; **239**, 350; vgl. EHRHARDT, *B.* **30**, 2014; H. SCH., *B.* **30**, 2303). Beim Stehenlassen von Furfurol und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in verdünnter wäßriger Lösung bildet sich 4-Furfurylidenamino-phenol (S. 279) (H. SCHIFF, *A.* **201**, 358). Furfurol bildet mit p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436), gelöst in Alkohol, und Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid des 1.5-Bis-[4-äthoxy-phenylimino]-pentanons-(2) (bezw. desmotrope Formen) (Bd. XIII, S. 457) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 561). Einw. von Furfurol auf 3-Amino-benzoe-

säure (Bd. XIV, S. 383): H. SCHIFF, *A.* **201**, 364; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **100** [1920], 112. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Furfurol in eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-amino-benzoesaurem Anilin entsteht das 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[3-carboxy-phenylimino]-pentanon-(2) (bezw. desmotrope Formen) (Bd. XIV, S. 395) (H. SCHIFF, *G.* **17**, 338; *A.* **239**, 361; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Furfurol und 4-Amino-benzylcyanid (Bd. XIV, S. 457) entsteht 4-Furfurylidenamino-benzylcyanid (S. 280); bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung kondensiert sich Furfurol mit 4-Amino-benzylcyanid zu α-[4-Amino-phenyl]-β-[α-furyl]-acrylsäurenitril (Syst. No. 2645) (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2854). Furfurol liefert mit sulfanilsaurem Anilin in wäßr. Lösung 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-phenylimino]-pentanon-(2) (bezw. desmotrope Formen) (Bd. XIV, S. 701) (H. SCHIFF, *A.* **239**, 363; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824); analog verläuft die Reaktion mit naphthionsaurem Anilin (H. SCHIFF, *G.* **17**, 348; *A.* **239**, 362; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824). Furfurol liefert mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) Furfuryliden-phenylhydrazin (S. 282) (E. FISCHER, *A.* **190**, 137; *B.* **17**, 574). Vermischt man Furfurol mit Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) und behandelt das Gemisch nach einigen Tagen mit Wasser, so entsteht Äthyl-α-furyl-carbinol (S. 113) (PAWLINOW, WAGNER, *B.* **17**, 1968).

Physiologisches Verhalten. Furfurol ist für Hunde wenig giftig, viel giftiger für Kaninchen (JAFFÉ, COHN, *B.* **20**, 2311); Hühner sind außerordentlich empfindlich gegen Furfurol (J., C., *B.* **21**, 3462). Furfurol, Hunden oder Kaninchen eingegeben, tritt im Harn als Brenzschleimsäure (Syst. No. 2574), Furfuroylglycin (Syst. No. 2574) und Furfurylidenacetylglycin $OC_4H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2575) auf (J., C., *B.* **20**, 2312). Der Harn von Hühnern, denen Furfurol eingegeben ist, enthält Brenzschleimsäure und N.N'-Difurfuroyl-ornithin (Syst. No. 2574) (J., C., *B.* **21**, 3462). Weiteres über das physiologische Verhalten des Furfurols s. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 854.

Analytisches. Nachweis. Furfurol erzeugt mit essigsaurem Anilin (H. SCHIFF, *B.* **20**, 541; *A.* **239**, 380; vgl. STENHOUSE, *A.* **156**, 199) oder essigsaurem Xylidin (H. SCH.) oder, sogar noch in einer Verdünnung von 1:100000, mit essigsaurem β-Naphthylamin (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 155) eine intensive Rotfärbung. Furfurol gibt mit zahlreichen Alkoholen und Phenolen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure intensive Färbungen (GUÉRIN, *C.* **1905** I, 695). Mit α-Naphthol und konz. Schwefelsäure entsteht eine Rotviolettfärbung (BARBET, JANDRIER, *C.* **1897** II, 227). Mit Resorcin oder Pyrogallol gibt Furfurol bei Zusatz einer Spur Salzsäure indigoblaue Substanzen, die sich mit grüner Farbe in Wasser lösen und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt werden (BAEYER, *B.* **5**, 26). Über die im Spektrum auftretenden Absorptionsstreifen dieser Farbstoffe vgl. ROSENTHALER, *Fr.* **48**, 169. Mit Naphthoresorcin und konz. Salzsäure entsteht eine fuchsinrote, später violette Fällung, die sich in Äther mit schwach gelbbrauner bis gelbgrüner Farbe löst (MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 148, Anm. 3). Mit Sesamöl gibt Furfurol bei Gegenwart von Salzsäure eine karmoisinrote Färbung (VILLAVECHIA, FABRIS, *Z. Ang.* **6**, 505), die auf der Anwesenheit von Sesamol (Oxyhydrochinon-methylenäther $HO\cdot C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$, Syst. No. 2695) beruht (KREIS, *Ch. Z.* **28**, 957). Furfurol gibt in gesättigter wäßriger Lösung mit Cholalsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (GUÉRIN, *C.* **1908** II, 641). In wäßr. Lösung läßt sich Furfurol, selbst noch in einer Verdünnung von 1:10000, mit Phenylhydrazin durch die Bildung eines Niederschlages von Furfuryliden-phenylhydrazin (S. 282) nachweisen (E. FISCHER, *B.* **17**, 574). Nachweis von Furfurol im Bier: HEIM, *C.* **1898** II, 146. — Quantitative Bestimmung. Furfurol läßt sich durch Fällen mit Phenylhydrazin als Furfuryliden-phenylhydrazin quantitativ bestimmen (STONE, *B.* **24**, 3019; GÜNTHER, DE CHALMOT, TOLLENS, *B.* **24**, 3579; FLINT, TO., *B.* **25**, 2915; DE CHALM., *Am.* **16**, 218; MANN, KRÜGER, TO., *Z. Ang.* **9**, 33; TO., *Z. Ang.* **9**, 194). Auch durch Fällen mit Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure kann Furfurol bestimmt werden (COUNCLER, *Ch. Z.* **18**, 966; WELBEL, ZEISEL, *M.* **16**, 290, 310; COU., *Ch. Z.* **19**, 1233; MANN, KRÜGER, TOLLENS, *Z. Ang.* **9**, 40; TO., *Z. Ang.* **9**, 194; DÜRING, *C.* **1897** I, 614; STIFT, *C.* **1898** I, 907; COU., *Ch. Z.* **21**, 2; KRÖBER, *C.* **1901** I, 477; *H.* **36** Beilage; KRÖ., RIMBACH, TO., *Z. Ang.* **15**, 477, 508; JÄGER, UNGER, *B.* **35**, 4440; TO., *B.* **36**, 261; *H.* **36**, 239; GOODWIN, TO., *B.* **37**, 315. Über die Bestimmung des Furfurols durch Fällen mit Pyrogallol vgl. HOTTER, *Ch. Z.* **17**, 1743; mit Barbitursäure vgl. JÄGER, UNGER, *B.* **36**, 1222; FROMHERZ, *H.* **50**, 245; mit Semioxamazid vgl. KERP, UNGER, *B.* **30**, 590. Furfurol kann auch durch Überführung in die Natriumdisulfitverbindung und Titration des überschüssigen Disulfits mit Jod bestimmt werden (JOLLES, *B.* **39**, 96; *M.* **27**, 81; *Fr.* **45**, 196; **46**, 766). Bestimmung von Furfurol durch Oxydation mit gemessener Menge ammoniakalischer $^{n}/_{10}$-Silberoxydlösung und Rücktitration des nicht reduzierten Silbers: CORMACK, *Soc.* **77**, 990. Bestimmung von Furfurol auf colorimetrischem Wege mit Essigsäure und Anilin in Alkohol: DE CHALMOT, *Am.* **15**, 25. Über die Bestimmung von Furfurol, das durch Kochen von Pentosen mit Salzsäure entsteht, vgl. Bd. I, S. 863.

Verbindung von Furfurol mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Carminrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion, löslich in Alkohol und Äther; zersetzt sich leicht in die Komponenten (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 414). — Verbindung mit Ferricyanwasserstoffsäure. Täfelchen. Zersetzt sich an der Luft unter Blaufärbung; leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion; wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salzsäure teilweise gefällt (WA., To., *B.* **39**, 413). — Verbindung mit pikraminsaurem Ammonium $C_5H_4O_2 + C_6H_8O_5N_4$. Goldglänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 185°, ohne zu schmelzen (H. SCHIFF, *A.* **239**, 365).

Verbindung $C_9H_{14}O_3Br_2Mg = (C_2H_5)_2O(Br)\cdot CH(C_4H_3O)\cdot O\cdot MgBr(?)$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Furfurol mit einer Auflösung von 2 At.-Gew. Brom und 1 At.-Gew. Magnesium in Äther unter Kühlung (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3265). — Bräunliches Pulver. Sintert bei 164° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Funktionelle Derivate des Furfurols.

Furfurol-diäthylacetal, Furfurylidendiäthyläther $C_9H_{14}O_3 = OC_4H_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Furfurol und salzsaurem Formiminoäthyläther (Bd. II, S. 28) in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). Beim Kochen von Furfurol mit Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salmiak (CL., *B.* **40**, 3907; vgl. SCHEIBLER, SOTSCHEK, FRIESE, *B.* **57** [1924], 1444). — Öl. Kp: 189—191°; D^{15}: 1,0075 (CL., *B.* **31**, 1015).

Furfurylidendiacetat $C_9H_{10}O_5 = OC_4H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid in Eisessig unter Kühlung (LAW, *Ch. Z.* **32**, 366). Aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1220). — Krystalle (aus Petroläther). F: 45° (L.), 52° (BL.). Kp: 220° (L.). Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Petroläther und Wasser (BL.). — Wird durch Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalien in Furfurol und Essigsäure gespalten (BL.).

Furfurolschweflige Säure $C_5H_6O_5S = OC_4H_3\cdot CH(OH)(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Furfurol und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumdisulfit (SCHWANERT, *A.* **116**, 261). — $NaC_5H_5O_5S$. Krystallblätter. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCH.). Zerfall des Natriumsalzes in wäßr. Lösung: KERP, WÖHLER, *C.* **1909** II, 710. Giftwirkung des Natriumsalzes: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 368.

Verbindung aus Furfurol, Äthylendiamin und schwefliger Säure $C_7H_{12}O_4N_2S = OC_4H_3\cdot CH(SO_3H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Man leitet in eine alkoh. Lösung von Äthylendiamin Schwefeldioxyd und versetzt dann mit Furfurol (MICHAELIS, GRAENTZ, *B.* **30**, 1013). — Gelbbraune Nadeln (aus viel Alkohol). F: 153° (M., G.).

Furfurol-imid, Furfuraldim $C_5H_5ON = OC_4H_3\cdot CH:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht als leicht verharzendes Öl beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff über eine wasserfreie alkoholisch-benzolische Lösung des Hydramids des Furfurols („Furfuramids", S. 281) (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 199 Anm.). Das Hydrochlorid läßt sich in krystallinischer Form erhalten beim Zutropfen der berechneten Menge alkoh. Salzsäure zur wasserfreien ätherisch-benzolischen Lösung der Verbindung $OC_4H_3\cdot CH:N\cdot S\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup N\cdot N\cdot C_6H_5\\ \diagdown S\cdot CS\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4577) (B., W.). — $C_5H_5ON + HCl$. Farblose Nädelchen. Schmilzt bei etwa 52°; wird durch Wasser sofort gespalten (B., W.).

Furfurol-methylimid, Furfuryliden-methylamin $C_6H_7ON = OC_4H_3\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Durch Mischen von Furfurol mit 33%iger Methylaminlösung und Ausäthern der rubinroten Flüssigkeit (SCHWABBAUER, *B.* **35**, 410). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 63° (SCH.). Kp_{25}: 62—63°; Kp_{30}: 67° (LITTERSCHEID, *A.* **335**, 371). Leicht löslich in kaltem Wasser, Äther und Alkohol (SCH.). Wird von heißem Wasser zersetzt (SCH.). — $C_6H_7ON + HCl$. Spießig-blättrige Krystalle (L.). — $C_6H_7ON + HCl + AuCl_3$. Niederschlag. F: 130° (L.). — $2C_6H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Prismen. Zersetzt sich bei 128° (L.).

N-Methyl-isofurfuraldoxim $C_6H_7O_2N = OC_4H_3\cdot CH:N(:O)\cdot CH_3$ bezw. $OC_4H_3\cdot HC\overset{}{\underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>}}N\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4400.

Furfurylidenmethylamin-jodmethylat $C_7H_{10}ONI = OC_4H_3\cdot CH:N(CH_3)_2I$. *B.* Aus Furfuryliden-methylamin (s. o.) und Methyljodid (LITTERSCHEID, *A.* **335**, 373). — Schwach gelblich.

Furfurol-äthylimid, Furfuryliden-äthylamin $C_7H_9ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Furfurol und 33%iger Äthylaminlösung (SCHWABBAUER, *B.* **35**, 412). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 60—63°. Löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasser nicht mischbar. Bräunt sich an der Luft.

Furfuryliden-α-fencholenamin $C_{15}H_{21}ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus α-Fencholenamin (Bd. XII, S. 40) und Furfurol (WALLACH, JENCKEL, *A.* **269**, 373). — Flüssig. Kp_{16}: 167°.

Furfuryliden-pinylamin $C_{15}H_{19}ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_{15}$. *B.* Beim Vermischen von Pinylamin (Bd. XII, S. 54) und Furfurol (WALLACH, LORENTZ, *A.* **268**, 205). — F: 80° bis 81°.

Furfurol-anil, Furfuryliden-anilin $C_{11}H_9ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen Anilin und Furfurol (DE CHALMOT, *A.* **271**, 12). — Krystalle. F: 58°; Kp_{19}: 163—164°.

N-Phenyl-isofurfuraldoxim $C_{11}H_9O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_5$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC \underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>} N \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4400.

Furfurol-o-tolylimid, Furfuryliden-o-toluidin $C_{12}H_{11}ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) und Furfurol (DE CHALMOT, *A.* **271**, 13). — Krystalle. F: 54—55°; Kp_{19}: 171—172°.

N-o-Tolyl-isofurfuraldoxim $C_{12}H_{11}O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC \underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4400.

Furfurol-p-tolylimid, Furfuryliden-p-toluidin $C_{12}H_{11}ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und Furfurol (DE CH., *A.* **271**, 13). — F: 43—44°.

Furfurol-benzylimid, Furfuryliden-benzylamin $C_{12}H_{11}ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin (Bd. XII, S. 1013) und Furfurol (DE CH., *A.* **271**, 13). — Flüssig. Kp_{11}: 155°.

N-Benzyl-isofurfuraldoxim $C_{12}H_{11}O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC \underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4400.

Furfurol-β-naphthylimid, Furfuryliden-β-naphthylamin $C_{15}H_{11}ON = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Furfurol und β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) (H. SCHIFF, *A.* **239**, 350). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem wäßrigem Alkohol. — $C_{15}H_{11}ON + HCl$. Goldgelbe Nadeln. Löslich in Alkohol mit roter Farbe.

4-Furfurylidenamino-phenol $C_{11}H_9O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten wäßrigen Lösung von 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) mit Furfurol (H. SCHIFF, *A.* **201**, 358). — Hellgelbe Prismen. F: 180—182° (Zers.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Hydrochlorid. *B.* Beim Verdunsten der alkoh. Lösung der Base mit alkoh. Salmiaklösung bei 50—60°. Krystallinische Masse. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Furfuryliden-p-phenetidin $C_{13}H_{13}O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) mit 1½ Mol.-Gew. Furfurol auf 100—105° (EHRHARDT, *B.* **30**, 2015; Chem. Fabr. Pfersee-Augsburg, D. R. P. 96658; *C.* **1898** II, 157). — Weingelbe Tafeln (aus Äther). F: 72—73° (E.; Ch. F. Pf.). Fast unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (E.; Ch. F. Pf.). — Addiert Brom und Jod zu öligen Verbindungen, von denen sich die jodhaltige in Alkohol mit fuchsinroter Farbe löst (E.; Ch. F. Pf.).

1-[α-Furfurylidenamino-benzyl]-naphthol-(2), Furfuryliden-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{22}H_{17}O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus (inakt.) 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 729) und Furfurol (BETTI, FOÀ, *G.* **33** I, 31). — Gelbbraune Aggregate (aus Alkohol). F: 115—116°. Gibt mit Eisenchlorid in der Kälte intensive Rotviolettfärbung. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des 1-[α-Amino-benzyl]-naphthols-(2).

Furfuryliden-pinennitrolamin $C_{15}H_{20}O_2N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_{15}:N \cdot OH$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Pinennitrolamin (Bd. XIV, S. 9) in absol. Alkohol mit Furfurol (LEACH, *Soc.* **91**, 8). — Fast farblose Würfel (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, schwer in heißem Petroläther.

Phenylhydrazono-furfurylidenamino-acetonitril, Furfurylidenoxamidsäure-nitril-phenylhydrazon (Furfurylidendicyanphenylhydrazin) $C_{13}H_{10}ON_4 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C(CN):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Furfurol und 1 Mol.-Gew. Amino-phenylhydrazono-acetonitril (Bd. XV, S. 266) in Alkohol bei Gegenwart einer Spur Salzsäure (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 216). — Gelbe Prismen und rote Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5°. — Wird von Eisenchlorid zu 1-Phenyl-3-cyan-5-α-furyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 4674) oxydiert.

N-Aminoformyl-isofurfuraldoxim, N-Carbaminyl-isofurfuraldoxim $C_6H_6O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC \underset{O}{<>} N \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4400.

4-Furfurylidenamino-phenylessigsäure-nitril, 4-Furfurylidenamino-benzylcyanid $C_{13}H_{10}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4-Amino-benzylcyanid (Bd. XIV, S. 457) mit Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2854). — Blätter (aus Alkohol). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Bis-furfurylidenamino-weinsäure $C_{14}H_{12}O_8N_2 = [OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C(OH)(CO_2H)-]_2$. *B.* Beim Behandeln des Dinitrats der d-Weinsäure (Bd. III, S. 509) mit Furfurol und Ammoniak (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 545). — Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Furfurol, Ammoniak und anderen Produkten. — $(NH_4)_2C_{14}H_{10}O_8N_2 + 2H_2O$. Nadeln.

N-Phenyl-N'-furfuryliden-p-phenylendiamin, 4-Furfurylidenamino-diphenylamin $C_{17}H_{14}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) mit Furfurol (HEUCKE, *A.* **255**, 191). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 129°.

2.4-Bis-furfurylidenamino-toluol, Difurfuryliden-asymm.-m-toluylendiamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = (OC_4H_3 \cdot CH:N)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 10 g 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) in 100 ccm Alkohol mit 15 ccm Furfurol (H. SCHIFF, *A.* **201**, 360). — Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 120—125°, ohne zu schmelzen. Gibt mit Salzsäure ein rotes Hydrochlorid. — $C_{17}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Zimtfarbig, krystallinisch.

2.4'-Bis-furfurylidenamino-diphenyl, Difurfuryliden-diphenylin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_4H_3O$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von 3 g Diphenylin (Bd. XIII, S. 211) und 3 g Furfurol in 100 g absol. Alkohol (REULAND, *B.* **22**, 3013). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 137°. Gibt in alkoh. Lösung mit Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, rotgefärbte Verbindungen.

4.4'-Bis-furfurylidenamino-diphenyl, Difurfuryliden-benzidin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = [OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Man läßt die Lösung von 1 Tl. Furfurol und 1 Tl. Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in 50 Tln. Alkohol 12 Stdn. stehen (H. SCHIFF, *A.* **201**, 361; **239**, 350; vgl. EHRHARDT, *B.* **30**, 2014; H. SCH., *B.* **30**, 2303). — Hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, reichlich in Benzol (H. SCH., *A.* **201**, 361). — Verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Salzen, deren Lösung karmoisinrot ist (H. SCH., *A.* **201**, 361).

4.4'-Bis-furfurylidenamino-3.3'-dimethyl-diphenyl, Difurfuryliden-o-tolidin $C_{24}H_{20}O_2N_2 = [OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Aus Furfurol und o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (H. SCHIFF, VANNI, *A.* **258**, 378) oder ohne Lösungsmittel beim Erhitzen bis auf 180° (EHRHARDT, *B.* **30**, 2013; vgl. H. SCH., *B.* **30**, 2302). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 192° (H. SCH., V.), 188—189° (E.). Leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Äther, Aceton, Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser (E.).

4.4'-Bis-furfurylidenamino-3.3'-dimethoxy-diphenyl, Difurfuryliden-o-dianisidin $C_{24}H_{20}O_4N_2 = [OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Bei langsamem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) mit 3 Mol.-Gew. Furfurol auf 160° (EHRHARDT, *B.* **30**, 2015). — Gelbe Blättchen (aus Aceton). F: 181—182°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, Aceton, Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung, die sich beim Erhitzen nicht verändert.

4-Furfurylidenamino-azobenzol $C_{17}H_{13}ON_3 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol (Bd. XVI, S. 307) und Furfurol (BETTI, *G.* **28** I, 243). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°.

Furfuryliden-bis-dimethylamin $C_9H_{16}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Furfurol und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) unter Kühlung (LITTERSCHEID, *A.* **335**, 375). — Gelbbraune Flüssigkeit; verflüchtigt sich an der Luft. — $C_9H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb, krystallinisch.

Furfuryliden-bis-trimethylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{24}O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH]_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1 Mol.-Gew. Furfuryliden-bis-dimethylamin (s. o.) und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid (L., *A.* **335**, 377). — Jodid $C_{11}H_{22}ON_2I_2 = OC_4H_3 \cdot CH[N(CH_3)_3I]_2$. Gelber Niederschlag. — Chloroaurat $OC_4H_3 \cdot CH[N(CH_3)_3Cl]_2 + 2AuCl_3$. *B.* Man behandelt das Jodid in wäßr. Lösung mit Silberchlorid, filtriert und fällt mit Goldchloridlösung (L.). Gelbliche prismatische Mikrokrystalle. Wird bei etwa 130° braun und ist bei 174° geschmolzen.

Furfuryliden-bis-carbamidsäureäthylester, Furfurylidendiurethan $C_{11}H_{16}O_5N_2 = OC_4H_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Furfurol und Urethan unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure und unter Abkühlen (BISCHOFF, *B.* 7, 1081). — Nadeln. F: 169°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird durch Erwärmen mit verd. Säuren gespalten.

Difurfuroltriureid, Difurfurylidentriharnstoff $C_{13}H_{16}O_5N_6 = [OC_4H_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Furfurol mit überschüssigem Harnstoff (BIGINELLI, *G.* **23** I, 388). Beim Kochen von Furfurol mit sehr konz. Harnstofflösung unter Zusatz einiger Tropfen Acetessigester (B.). — Pulver. F: 168—169°. Unlöslich in heißem Alkohol.

Hydramid des Furfurols, „Furfuramid" $C_{15}H_{12}O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH(N:CH \cdot C_4H_3O)_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Furfurol mit wäßr. Ammoniak (FOWNES, *A.* **54**, 55; R. SCHIFF, *B.* **10**, 1188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (R. SCH.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (F.). Absorption im Ultraviolett: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **73**, 599. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1828,15 Cal., bei konstantem Volumen: 1827,87 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 343). — Zersetzt sich langsam durch kochendes Wasser, schnell beim Behandeln mit Säuren in Ammoniak und Furfurol (F.). Geht beim Kochen mit verd. Kalilauge in die isomere Base Furfurin (Syst. No. 4659) über (F.; R. SCH.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung des „Furfuramids" entsteht polymeres Thiofurfurol (S. 285) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **24**, 281; *A.* **69**, 85). Bei der Einw. von Cyanessigester in alkoh. Lösung entsteht α-Cyan-β-[α-furyl]-acrylsäure-äthylester (Syst. No. 2596) (BECCARI, *C.* **1902** II, 740).

Verbindung $C_{19}H_{17}O_3N_3S$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Allylsenföl und „Furfuramid" mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* **10**, 1191). — Nadeln. F: 118°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leichter in Alkohol.

Verbindung $C_{22}H_{19}O_4N_3S$. *B.* Durch Erwärmen von „Furfuramid" und Phenylsenföl in Alkohol (R. SCH., *B.* **10**, 1191). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther. Verliert weder im Vakuum noch bei 100° Wasser.

Furfuraldoxime [1]) $C_5H_5O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot OH$.

a) ***Furfur-syn-aldoxim, β-Furfuraldoxim*** $C_5H_5O_2N = \begin{matrix} OC_4H_3 \cdot C \cdot H \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Furfurol mit salzsaurem Hydroxylamin und der zur Neutralisierung der Salzsäure nötigen Menge Soda (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2574; vgl. ODERNHEIMER, *B.* **16**, 2988; BRADY, GOLDSTEIN, *Soc.* **1927**, 1961). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Furfur-anti-aldoxims (S. 282) und Zersetzen des ausgeschiedenen Hydrochlorids mit Soda (GOLDSCH., Z.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89° (O.; GOLDSCH., Z.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 201—208° (O.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig (O.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat wird Furfur-syn-aldoxim unter Bildung von Blausäure vollständig zerstört (O.). In der Lösung des Natriumsalzes bewirkt Eisenchlorid eine intensiv dunkelrote Färbung (O.). Gibt bei der Destillation mit Bleioxyd Brenzschleimsäurenitril (Syst. No. 2574) (BORSCHE, *B.* **39**, 2503). Liefert in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid und Natriummethylat neben einem nicht rein erhaltenen O-Methyläther N-Methyl-isofurfuraldoxim (Syst. No. 4400) (GOLDSCH., Z.). Gibt mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung einen öligen, nicht unzersetzt destillierenden Äthyläther [2]) (O.). Alkylierungsgeschwindigkeit des Furfur-syn-aldoxims: GOLDSCH., *Z. El. Ch.* **14**, 581; BRADY, CHOKSHI, *Soc.* **1929**, 2271. — Natriumsalz. Vgl. darüber O. — $C_5H_5O_2N + HCl$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von Furfur-syn-aldoxim (O.) oder Furfur-anti-aldoxim (GOLDSCH., Z., *B.* **25**, 2574). Krystallpulver. Verliert an der Luft ziemlich leicht Chlorwasserstoff (O.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (O.).

Carbanilsäurederivat des Furfur-syn-aldoxims $C_{12}H_{10}O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Furfur-syn-aldoxim, gelöst in Äther, und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in der Kälte (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2578). — Hellgelbe Prismen. Sintert bei ca. 65° und schmilzt unter Schäumen bei 72°. Zerfällt bald in N.N'-Diphenyl-harnstoff

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichten v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 446 eine Arbeit, nach der die Konfigurationsformeln der Furfuraldoxime möglicherweise zu vertauschen sind.

[2]) Nach Privatmitteilung von GOLDSCHMIDT ist diese Substanz ein Gemisch von N-Äthyl-isofurfuraldoxim und Furfuraldoxim-O-äthyläther.

und Brenzschleimsäure-nitril. Natronlauge erzeugt N.N'-Diphenyl-harnstoff, Furfur-syn-aldoxim, Anilin und Brenzschleimsäure.

Die von GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2580 als isomeres Carbanilsäurederivat des Furfur-syn-aldoxims beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 98°, sowie ein durch Umkrystallisieren des Carbanilsäurederivats des Furfur-syn-aldoxims erhaltenes Produkt vom Schmelzpunkt 83° dürfen auf Grund der Arbeit von BRADY, DUNN, *Soc.* **109** [1916], 650 als Gemische des Carbanilsäurederivates des Furfur-syn-aldoxims und des Carbanilsäurederivats des Furfur-anti-aldoxims angesehen werden.

o-Tolylcarbamidsäurederivat des Furfur-syn-aldoxims $C_{13}H_{12}O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Furfur-syn-aldoxim und o-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 812) in Äther (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2581). — Hellgelbe Prismen. F: 50°.

p-Tolylcarbamidsäurederivat des Furfur-syn-aldoxims $C_{13}H_{12}O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Furfur-syn-aldoxim und p-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 955) in Äther (GO., ZA., *B.* **25**, 2581). — Hellgelbe Täfelchen (aus Äther). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 79—80°. Zersetzt sich bald unter Bildung von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und Brenzschleimsäure-nitril. Beim Behandeln mit verd. Natronlauge entsteht etwas N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff, Furfur-syn-aldoxim und eine kleine Menge Brenzschleimsäure.

b) ***Furfur-anti-aldoxim, α-Furfuraldoxim*** $C_5H_5O_2N = \begin{matrix} OC_4H_3 \cdot C \cdot H \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von 11 g Hydroxylaminhydrochlorid in 50 ccm Wasser in eine Lösung von 31,4 g Ätznatron in 100 ccm Wasser und trägt dann unter Kühlung 10 g Furfurol ein; sobald alles Furfurol gelöst ist, leitet man Kohlendioxyd ein und extrahiert mit Äther (H. GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2582; vgl. MEIGEN, *B.* **40**, 3568; BRADY, GOLDSTEIN, *Soc.* **1927**, 1960). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73—74° (H. GOLDSCH., Z.). Verhalten bei der Überführung der unterschmolzenen Substanz in den festen Zustand: V. GOLDSCHMIDT, *Z. Kr.* **28**, 169. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin (H. GOLDSCH., Z.). — Geht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung oder beim Erwärmen mit Alkohol und Hydroxylaminhydrochlorid in Furfur-syn-aldoxim (S. 281) über (H. GOLDSCH., Z.). Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf die alkal. Lösung, sowie auch bei der Einw. von salpetriger Säure auf die äther. Lösung entsteht „Furfuraldoximperoxyd" (Syst. No. 4400) (PONZIO, BUSTI, *C.* **1906** II, 233; *G.* **36** II, 343; SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40; WIELAND, Privatmitt.; ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm.). Gibt bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung N-Methyl-isofurfuraldoxim (Syst. No. 4400) neben einem nicht rein erhaltenen O-Methyläther (H. GOLDSCH., Z.). Alkylierungsgeschwindigkeit des Furfur-anti-aldoxims: H. GOLDSCH., *Z. El. Ch.* **14**, 581; BRADY, CHOKSHI, *Soc.* **1929**, 2271. Gibt mit Essigsäureanhydrid ein Gemisch der Acetate des Furfur-anti- und -syn-aldoxims (H. GOLDSCH., Z.). Liefert mit o- oder p-Tolylisocyanat die o- bezw. p-Tolyl-carbamidsäurederivate des Furfur-syn-aldoxims (s. o.) (H. GOLDSCH., Z.).

Benzoat des Furfur-anti-aldoxims $C_{12}H_9O_3N = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Furfur-syn- und -anti-aldoxim mit Benzoylchlorid in äther. Lösung (MINUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 463; vgl. BRADY, GOLDSTEIN, *Soc.* **1927**, 1961). — Tafeln (aus wäßr. Alkohol). F: 138—138,5° (M., V.). Wird von Chlorwasserstoff in der Kälte in Brenzschleimsäure-nitril und Benzoesäure zerlegt (M., V.).

Carbanilsäurederivat des Furfur-anti-aldoxims $C_{12}H_{10}O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Furfur-anti-aldoxim und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Äther (GOLDSCHMIDT, *B.* **22**, 3103; G., ZANOLI, *B.* **25**, 2584). — Nadeln (aus Benzol). F: 138° (G.; G., Z.). Leicht löslich in Äther (G., Z.).

N-Methyl-isofurfuraldoxim $C_6H_7O_2N = OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4400.

N-Acyl-isofurfuraldoxime $OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot Ac$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N \cdot Ac$ s. Syst. No. 4400.

N-Aminoformyl-isofurfuraldoxim, N-Carbaminyl-isofurfuraldoxim $C_6H_6O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4400.

„Furfuraldoximperoxyd" $C_{10}H_8O_4N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot O \cdot N:CH \cdot OC_4H_3$ bezw. $OC_4H_3 \cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N \cdot O \cdot N:CH \cdot C_4H_3O$ s. Syst. No. 4400.

Furfurol-phenylhydrazon, Furfuryliden-phenylhydrazin $C_{11}H_{10}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Furfurol und Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) in äquimolekularen Mengen (E. FISCHER, *A.* **190**, 137; *B.* **17**, 574). — Blättchen. F: 97—98° (E. FI., *B.* **17**, 574).

Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin (E. Fi., *A.* 190, 138). Wärmetönung beim Lösen in Alkohol: Landrieu, *C. r.* 141, 359. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1348,3 Cal. (La.). — Gibt mit Amylnitrit in absol. Äther 2.3-Diphenyl-1.4-difurfuryliden-tetrazan (S. 284) und $N^{\alpha}.N^{\beta'}$-Diphenyl-N^{β}-furfuryliden-furfurenylhydrazidin („Dehydrofurfuralphenylhydrazon") $C_{22}H_{18}O_2N_4$ (Syst. No. 2574) (Minunni, *G.* 27 II, 232, 261). Wird durch Hydroxylaminhydrochlorid in Furfur-syn-aldoxim (S. 281) verwandelt (Fulda, *M.* 23, 913).

Furfurol - [2 - nitro - phenylhydrazon], Furfuryliden - 2 - nitro - phenylhydrazin $C_{11}H_9O_3N_3 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Furfurol und 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) beim Erwärmen in alkoh. Lösung (van Ekenstein, Blanksma, *R.* 24, 37). — F: 155°.

Furfurol - [3 - nitro - phenylhydrazon], Furfuryliden - 3 - nitro - phenylhydrazin $C_{11}H_9O_3N_3 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Furfurol und 3-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 460) beim Erwärmen in alkoh. Lösung (v. Ek., Bl., *R.* 24, 36). — F: 137°.

Furfurol - [4 - nitro - phenylhydrazon], Furfuryliden - 4 - nitro - phenylhydrazin $C_{11}H_9O_3N_3 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Mischen einer wäßr. Furfurollösung mit der Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468) in verd. Salzsäure (Feist, *B.* 33, 2098). — Hellroter Niederschlag oder rotbraune Nadeln. F: 127° (F.), 122—124° (von Leersum, *B. Ph. P.* 5, 511).

Furfurol - [2.4 - dinitro - phenylhydrazon], Furfuryliden - 2.4 - dinitro - phenylhydrazin $C_{11}H_8O_5N_4 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ [1]). *B.* Beim Mischen von Furfurol mit einer schwefelsauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 489) (Purgotti, *G.* 24 I, 568). — Scharlachrote Blättchen (aus Eisessig). F: 202°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und siedendem Benzol.

Furfurol - [2.4.6 - trinitro - phenylhydrazon], Furfurol - pikrylhydrazon, Furfuryliden-2.4.6-trinitro-phenylhydrazin $C_{11}H_7O_7N_5 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Furfurol und 2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 493) in essigsaurer Lösung (P., *G.* 24 I, 579). — Rote Krystållchen (aus Eisessig). F: 230°.

Furfurol - diphenylhydrazon, Furfuryliden - diphenylhydrazin $C_{17}H_{14}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Furfurol und N.N-Diphenylhydrazin (Bd. XV, S. 122) (Stahel, *A.* 258, 247). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in absol. Alkohol und Äther.

Furfurol-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon], Furfuryliden-2-brom-4-methylphenylhydrazin $C_{12}H_{11}ON_2Br = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Aus Furfurol und salzsaurem 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 528) in wäßr. Lösung (Hewitt, Pope, *Soc.* 73, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther und Chloroform.

Furfurol-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon], Furfuryliden-2-nitro-4-methylphenylhydrazin $C_{12}H_{11}O_3N_3 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Furfurol und salzsaurem 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 530) in wäßr. Lösung (Pope, Hird, *Soc.* 79, 1143). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther.

Furfurol - phenylbenzylhydrazon, Furfuryliden - phenylbenzylhydrazin $C_{18}H_{16}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Furfurol und N-Phenyl-N-benzylhydrazin (Bd. XV, S. 532) (Minunni, *G.* 27 II, 239). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in warmem Benzol und in Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin.

Furfurol - [fluorenyl - (2) - hydrazon], Furfuryliden - [fluorenyl - (2)] - hydrazin $C_{18}H_{14}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_{13}H_9$. *B.* Durch Hinzufügen einer Lösung von Furfurol in Alkohol zu einer Lösung von 2-Hydrazino-fluoren (Bd. XV, S. 579) in Essigsäure (Diels, *B.* 34, 1763). — Bräunliche Blättchen (aus Essigester). F: 190—191° (korr.).

Furfurol-benzoylhydrazon, Furfurylidenbenzhydrazid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = OC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man fügt zu einem Gemisch von 3 g Benzoylchlorid und 3 g Furfuraldazin (S. 284) 70—80 ccm Wasser und schüttelt (Minunni, Carta-Satta, *G.* 29 II, 471). Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von Benzhydrazid (Bd. IX, S. 319) mit der berechneten Menge Furfurol (Stollé, Münch, *J. pr.* [2] 70, 398). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°

[1]) Die Verbindung existiert nach Bredereck, *B.* 65 [1932], 1836 in einer tiefroten Form vom Schmelzpunkt 230° (korr.) und einer gelborangefarbenen Form vom Schmelzpunkt 212—214° (korr.); beide Formen geben beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin das gleiche Acetylderivat [F: 171—172° (korr.)] (vgl. Simon, *Bio. Z.* 247 [1932], 172; *B.* 66 [1933], 320).

bis 179° (MI., C.-S.), 182° (ST., MÜ.). — Die Silberverbindung reagiert mit Jod in Äther unter Bildung von 2-Phenyl-5-α-furyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4628) (ST., MÜ.). — $AgC_{11}H_9O_2N_2$. Gelbliches Pulver. Wird am Licht langsam dunkler (ST., MÜ.).

Furfurol-semioxamazon, Furfurylidensemioxamazid $C_7H_7O_3N_3 = OC_4H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Furfurol und Oxalsäureamidhydrazid (Semioxamazid, Bd. II, S. 559) in wäßr. Lösung (KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). — Gelblichweißes Pulver. Bräunt sich bei 240°, sintert bei 259° und schmilzt bei 264° unter Zersetzung. Sublimierbar in gelblichweißen, wolligen Nädelchen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther.

Furfurol-cyanphenylhydrazon $C_{12}H_9ON_3 = OC_4H_3\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Furfurol und α-Cyan-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 277) in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (ROLLA, *G.* **37** I, 626). — Krystalle. F: 98°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Furfurol-guanylphenylhydrazon, N-Furfurylidenamino-N-phenyl-guanidin $C_{12}H_{12}ON_4 = OC_4H_3\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 8 g N-Amino-N-phenyl-guanidinnitrat (Bd. XV, S. 277) in wenig Wasser 3,6 g frisch destilliertes Furfurol und 3 Tropfen verd. Salpetersäure (PELLIZZARI, RICKARDS, *G.* **31** I, 528). — $C_{12}H_{12}ON_4 + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Pikrat $C_{12}H_{12}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $2C_{12}H_{12}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 207° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3-[β-Furfuryliden-α-aminoformyl-hydrazino]-campher-oxim, Oxim des 2-[Campheryl-(3)]-1-furfuryliden-semicarbazids $C_{16}H_{22}O_3N_4 =$ $C_8H_{14}\langle{C:N\cdot OH \atop CH\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N:CH\cdot C_4H_3O}$. *B.* Beim Erhitzen des bei 242° schmelzenden Oxims des 2-[Campheryl-(3)]-semicarbazids (Bd. XV, S. 618) mit Furfurol in Alkohol unter Rückfluß (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 873). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton, mit dem es sich verbindet; löslich in heißem Benzol und Alkohol. $[\alpha]_D$: +120,8° (0,3311 g in 25 ccm Chloroform).

[d-Weinsäure]-bis-furfurylidenhydrazid $C_{14}H_{14}O_6N_4 = [OC_4H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von d-Weinsäure-dihydrazid (Bd. III, S. 520) mit Furfurol (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1364). — Platten (aus Pyridin und Alkohol). Schmilzt bei etwa 204°. $[\alpha]_D^{20}$: +220,6° (in Pyridin; p = 0,8418).

4.4'-Bis-[α-methyl-β-furfuryliden-hydrazino]-diphenylmethan $C_{25}H_{24}O_2N_4 = [OC_4H_3\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4]_2CH_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan (Bd. XV, S. 588) und Furfurol (v. BRAUN, *B.* **41**, 2177). — Verfilzte, bräunlichgelbe Krystallnadeln. F: 201°.

Furfurol-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-Furfurylidenhydrazino-azobenzol $C_{17}H_{14}ON_4 = OC_4H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazophenylhydrazin-β-sulfonsäure (Bd. XVI, S. 418) mit Furfurol und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, MÜLLER, *J. pr.* [2] **78**, 379). — Rotbraune Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 133°. Unlöslich in heißem Wasser. — Hydrochlorid. Braunschwarz.

Difurfurylidenhydrazin, Furfuraldazin $C_{10}H_8O_2N_2 = OC_4H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_4H_3O$. *B.* Zu einer gut abgekühlten verdünnten wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat fügt man allmählich unter Schütteln Furfurol (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 469). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112° (M., C.-S.), 113—114° (KNÖPFER, *M.* **30**, 33). — Benzoylchlorid erzeugt beim Erhitzen N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (Bd. IX, S. 324), bei Gegenwart von Wasser Furfurol-benzoylhydrazon (S. 283) (M., C.-S.). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol Furfurol-phenylhydrazon (S. 282) (KN.). — Pikrat $C_{10}H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Nädelchen (aus viel Alkohol). Bräunt sich bei 155° und schmilzt bei 157° unter Zersetzung; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (CIUSA, *G.* **36** II, 97).

2.3-Diphenyl-1.4-difurfuryliden-tetrazan, Difurfuraldiphenylhydrotetrazon $C_{22}H_{18}O_2N_4 = [OC_4H_3\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)-]_2$. *B.* Neben $N^\alpha.N^{\beta'}$-Diphenyl-N^β-furfuryliden-furfurenylhydrazin (Syst. No. 2574) aus Furfurol-phenylhydrazon (S. 282) durch Oxydation mit Amylnitrit (MINUNNI, *G.* **27** II, 232, 261). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus siedendem Benzol). F: 135—136° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther und Eisessig, löslich in Chloroform und siedendem Benzol.

Derivate des α-Furyl-thioformaldehyds $OC_4H_3 \cdot CHS$.

Trimeres Thiofurfurol, Tristhiofurfurol $C_{15}H_{12}O_3S_3 = OC_4H_3 \cdot CH<{S \cdot CH(C_4H_3O) \atop S \cdot CH(C_4H_3O)}>S$ s. Syst. No. 3031.

Polymeres Thiofurfurol $(C_5H_4OS)_x = (OC_4H_3 \cdot CHS)_x$. Zur Molekulargröße vgl. BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 3595. — *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung des Hydramids des Furfurols („Furfuramids", S. 281) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **24**, 281; *A.* **69**, 85) oder von Furfurol (B., FR.). Aus Furfurol, gelöst in absol. Alkohol, und alkoh. Ammoniumsulfid (B., FR.). — Gelbliches Krystallmehl. F: 90—91° (B., FR.). — Beim Erhitzen von polymerem Thiofurfurol für sich auf 160° (B., FR.; vgl. CA.; SCHWANERT, *A.* **134**, 61) oder bei der Destillation mit Ätzkali (SCHW.) entsteht α.β-Di-[α-furyl]-äthylen (Syst. No. 2674). Bei Zusatz von jodhaltigem Äthyljodid zur benzolischen Lösung von polymerem Thiofurfurol entsteht die β-Form des trimeren Thiofurfurols (Syst. No. 3031) (B., FR.).

Furfurol-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptal, Furfuryliden-bis-[4-nitro-benzylsulfid] $C_{19}H_{16}O_5N_2S_2 = OC_4H_3 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylmercaptan (Bd. VI, S. 469) und Furfurol in absol. Alkohol (SCHÄFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2008). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 87°.

α-Thienylformaldehyd (α-Thiophenaldehyd) und seine Derivate.

2[1]-Oxo-2-methyl-thiophen, 2-Formyl-thiophen, α-Thienylformaldehyd, α-Thiophenaldehyd $C_5H_4OS = {HC\text{——}CH \atop HC \cdot S \cdot C \cdot CHO}$. *B.* Bei der Destillation von α-Thienylglyoxylsäure (Syst. No. 2619) im Kohlensäurestrome (BIEDERMANN, *B.* **19**, 637). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine allmählich bis zum Sieden erhitzte wäßrige Lösung der Natriumverbindung des Chlorglutaconđialdehyds (Bd. I, S. 803) (HANTZSCH, *B.* **22**, 2838; vgl. DIECKMANN, *B.* **35**, 3202, 3205). — Nach Bittermandelöl riechendes Öl. Kp: 198° (korr.) (B., *B.* **19**, 638). D_{11}^{21}: 1,215° (B., *B.* **19**, 1853). — Oxydiert sich an der Luft zu Thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) (B., *B.* **19**, 638). Gibt beim Schütteln mit konz. Kalilauge α-Thienylcarbinol (S. 113) und Thiophen-α-carbonsäure (B., *B.* **19**, 639). Gibt in alkoh. Lösung mit fuchsinschwefliger Säure eine violettrote Färbung; färbt eine alkal. Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure bei Gegenwart von Natriumamalgam violettrot (B., *B.* **19**, 638). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat β-[α-Thienyl]-acrylsäure (Syst. No. 2575) (B., *B.* **19**, 1855). Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin, Zinkchlorid und etwas Alkohol Leukothiophengrün (Syst. No. 2641) (LEVI, *B.* **20**, 514). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. α-Thienylformaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Thiophen und 2 Mol.-Gew. Phosphorpentoxyd in Äther entsteht Tri-[α-thienyl]-methan (Syst. No. 2952) (NAHKE, *B.* **30**, 2038). Geht, an Hunde oder Kaninchen subcutan oder per os verabreicht, in den Harn als α-Thenoylglycin (Syst. No. 2574) über (COHN, *H.* **17**, 281).

N-Methyl-α-thienylformaldehydisoxim, N-Methyl-α-thiophenaldehydisoxim $C_6H_7ONS = SC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ bezw. $SC_4H_3 \cdot HC\frac{\quad}{\;O\;}N \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4400.

α-Thienylformaldehyd-[4-brom-anil], α-Thiophenaldehyd-[4-brom-anil] $C_{11}H_8NBrS = SC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von α-Thienylformaldehyd und 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) (HANTZSCH, WITZ, *B.* **34**, 844). — Hellgelbe Blättchen. F: 90°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

α-Thienylformaldehyd-p-tolylimid, α-Thiophenaldehyd-p-tolylimid $C_{12}H_{11}NS = SC_4H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von α-Thienylformaldehyd und p-Toluidin (H., W., *B.* **34**, 844). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 62°. — $C_{12}H_{11}NS + HCl$. Gelbes Pulver. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

α-Thienylformaldoxim, α-Thiophenaldoxim $C_5H_5ONS = SC_4H_3 \cdot CH:N \cdot OH$.

a) *α-Thiophen-syn-aldoxim* $C_5H_5ONS = {SC_4H_3 \cdot CH \atop N \cdot OH}$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von α-Thienylformaldehyd mit 1½ Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid und der berechneten Menge Ätznatron (BIEDERMANN, *B.* **19**, 1854). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von α-Thiophen-anti-aldoxim und Zersetzen des ausgeschiedenen Hydrochlorids mit Soda (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2591). — Nadeln. F: 133° (G., Z.). Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht Thiophen-α-carbonsäure-nitril (Syst. No. 2574) (HANTZSCH, *B.* **24**, 47). Liefert mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein bei 75—80° unter Zersetzung schmelzendes Acetylderivat, das von Soda in Essigsäure und Thiophen-α-carbonsäure-nitril zerlegt wird (H.).

Carbanilsäurederivat des α-Thiophen-syn-aldoxims $C_{12}H_{10}O_2N_2S = SC_4H_3 \cdot CH: N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen α-Thiophen-syn-aldoxim und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2589). — Gelbe Nädelchen. Schmilzt bei 69—70° unter Schäumen. Geht bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in das Carbanilsäurederivat des α-Thiophen-anti-aldoxims (s. u.) über.

o-Tolylcarbamidsäurederivat des α-Thiophen-syn-aldoxims $C_{13}H_{12}O_2N_2S = SC_4H_3 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Thiophen-syn- oder -anti-aldoxim und o-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 812) in Äther (G., Z., *B.* **25**, 2592). — Gelbe Nädelchen (aus Äther). Schmilzt unter Schäumen bei 66°. Verdünnte Natronlauge erzeugt N.N'-Di-o-tolylharnstoff, o-Toluidin, α-Thiophen-syn-aldoxim und Thiophen-α-carbonsäure.

b) ***α-Thiophen-anti-aldoxim*** $C_5H_5ONS = \begin{array}{c} SC_4H_3 \cdot CH \\ \parallel \\ HO \cdot N \end{array}$. *B.* Man vermischt unter Kühlung die wäßr. Lösungen von 2 g Hydroxylaminhydrochlorid und 4 g Ätznatron, fügt dazu unter Kühlung 1,9 g α-Thienylformaldehyd, gibt 9 g mit Wasser angerührtes Natriumdicarbonat hinzu und schüttelt mit Äther aus (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2590). — Öl. Geht beim Aufbewahren oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung in α-Thiophen-syn-aldoxim über. Liefert mit o-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 812) das o-Tolylcarbamidsäurederivat des α-Thiophen-syn-aldoxims.

Carbanilsäurederivat des α-Thiophen-anti-aldoxims $C_{12}H_{10}O_2N_2S = SC_4H_3 \cdot CH: N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Thiophen-anti-aldoxim und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (G., Z., *B.* **25**, 2591). Beim mehrmaligen Umkrystallisieren des Carbanilsäurederivates des α-Thiophen-syn-aldoxims aus heißem Alkohol (G., Z.). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 144°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Beim Behandeln mit verd. Natronlauge entsteht Anilin und α-Thiophen-anti-aldoxim.

N-Methyl-α-thienylformaldehydisoxim, N-Methyl-α-thiophenaldehydisoxim $C_6H_7ONS = SC_4H_3 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ bezw. $SC_4H_3 \cdot HC\underset{O}{<\!\!>}N \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4400.

α-Thienylformaldehyd-phenylhydrazon, α-Thiophenaldehyd-phenylhydrazon $C_{11}H_{10}N_2S = SC_4H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von α-Thienylformaldehyd mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (BIEDERMANN, *B.* **19**, 638). Entsteht auch glatt beim Erhitzen von α-Thienyl-glyoxylsäurephenylhydrazon (Syst. No. 2619) auf 180° (B., *B.* **19**, 1855). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5° (HANTZSCH, *B.* **22**, 2839).

2. Oxo-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***4-Oxo-3-methyl-[1.4-pyran], 3-Methyl-pyron-(4)*** $C_6H_6O_2 = \begin{array}{l} HC \cdot CO \cdot C \cdot CH_3 \\ \parallel \qquad \quad \parallel \\ HC{-}O{-}CH \end{array}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 268—269. — *B.* Aus dem Kaliumsalz des Monomethyläthers des Bis-oxymethylen-acetons $HO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot O \cdot CH_3$ (Bd. I, S. 854) in methylalkoholischer Lösung und Methyljodid, neben anderen Produkten (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **38**, 1466, 1472). — Vierseitige Prismen (aus Ligroin). F: 66,5° bis 67,2°. Kp_{11-12}: 108—113°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, siedendem Äther, in Benzol und Essigester, sehr wenig löslich in kaltem Ligroin.

2. ***2¹-Oxo-2-äthyl-furan, 2-Acetyl-furan, Methyl-α-furyl-keton*** $C_6H_6O_2 = \begin{array}{l} HC{-\!\!-}CH \\ \parallel \qquad \parallel \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Entsteht bei der Destillation von Buchen- und Eichenholz und findet sich daher im Holzteeröl (BOUVEAULT, *C. r.* **125**, 1184; *Bl.* [3] **25**, 435). Beim Kochen von Furfuroylessigsäure-äthylester (Syst. No. 2619) mit verd. Schwefelsäure (B., *C. r.* **125**, 1186; *Bl.* [3] **25**, 440; SANDELIN, *B.* **33**, 493). — *Darst.* Aus der bei 150—180° siedenden Fraktion des Holzteeröls: B., *Bl.* [3] **25**, 438; *B.* **34**, 1072. — Farblose Krystalle (aus sehr niedrigsiedendem Petroläther). F: 28,5° (B.), 33° (S.). Kp_{10}: 67° (B.); Kp: 173° (S.).

Oxim $C_6H_7O_2N = OC_4H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf 2-Acetyl-furan in Alkohol (SANDELIN, *B.* **33**, 494; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **25**, 435; *B.* **34**, 1073). — Prismen (aus Äther + wenig Petroläther). F: 92° (S.), 104°; Kp_{10}: 110—111° (B.).

Oximacetat $C_8H_9O_3N = OC_4H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man läßt Essigsäureanhydrid auf das Oxim einwirken und erhitzt sodann kurze Zeit auf dem Wasserbade (Bou-

VEAULT, *Bl.* [3] **25**, 436; *B.* **34**, 1073). — Nadeln (aus Äther). F: 96°. Kp_{10}: 135°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform und Aceton.

Oximbenzoat $C_{13}H_{11}O_3N = OC_4H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Oxim und Benzoylchlorid in wasserfreiem Pyridin (B., *Bl.* [3] **25**, 440; *B.* **34**, 1073). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 97—98°.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{12}ON_2 = OC_4H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Acetyl-furan mit Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur (SANDELIN, *B.* **33**, 493). — Gelbbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 86,5°.

Semicarbazon $C_7H_9O_2N_3 = OC_4H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Strohgelbe Nadeln. F: 148°; schwer löslich in Alkohol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **25**, 440; *B.* **34**, 1073).

2¹-Oxo-2-äthyl-thiophen, 2-Acetyl-thiophen, Methyl-α-thienyl-keton, α-Acetothienon $C_6H_6OS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ HC \cdot S \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf die Lösung von Thiophen und Acetylchlorid in Petroläther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (PETER, *B.* **17**, 2643; BIEDERMANN, *B.* **19**, 636). Bei der Einw. von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) auf Thiophen (NAHKE, *B.* **30**, 2040). Man erwärmt 2-Chlormercurithiophen $SC_4H_3 \cdot HgCl$ (Syst. No. 2665) mit Acetylchlorid kurze Zeit auf dem Wasserbad und läßt dann 8 Stunden stehen (VOLHARD, *A.* **267**, 178). — *Darst.* Man läßt langsam ein Gemisch aus 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70—80 g Petroläther zu einem Gemisch aus 50 g Aluminiumchlorid und 100—150 g Petroläther fließen und schüttelt zeitweilig um; dann erwärmt man auf dem Wasserbade, läßt erkalten, gießt den Petroläther ab und zersetzt den Niederschlag durch Wasser; man nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht die äther. Lösung und fraktioniert (BRADLEY, *B.* **19**, 2115). — Schmilzt bei 9° (VOERMAN, *R.* **26**, 295 Anm. 2). Kp: 213,5° (korr.); D^{24}: 1,167 (PE., *B.* **17**, 2644). — Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung entsteht zunächst α-Thienylglyoxylsäure (Syst. No. 2619) und sodann Thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) (PE., *B.* **17**, 2645; **18**, 537; BIE., *B.* **19**, 637; BRA., *B.* **19**, 2116). α-Acetothienon liefert in Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol.-Gew. Brom 2-Bromacetyl-thiophen (S. 288), mit 2 Mol.-Gew. Brom 2-Dibromacetyl-thiophen (BRUNSWIG, *B.* **19**, 2891, 2894). Gibt mit Diäthyloxalat in Gegenwart von Natriumäthylat α-Thenoyl-brenztraubensäure-äthylester (Syst. No. 2620) (ANGELI, *G.* **21** I, 444). Gibt mit Isatin und Schwefelsäure eine blaue Färbung (PE., *B.* **17**, 2644). — $C_6H_6OS + H_3PO_4$. *B.* Durch Eintragen von α-Acetothienon in sirupöse Phosphorsäure (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1301). Krystalle. F: 92—96°. Ziemlich leicht löslich in Äther. — $C_6H_6OS + HgCl_2$. *B.* Aus α-Acetothienon, gelöst in wenig Alkohol, mit Sublimatlösung unter Zusatz von etwas Natriumacetat (VOL., *A.* **267**, 184). Nadeln (aus Alkohol).

Oxim $C_6H_7ONS = SC_4H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von α-Acetothienon mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Soda in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad; man fällt durch Wasser (PETER, *B.* **17**, 2644). — Krystallmasse (aus Wasser). Schmilzt unter vorherigem Erweichen gegen 110°; gibt mit Isatin und Schwefelsäure keine Färbung (P.). — Trägt man allmählich Natriumamalgam und Eisessig in ein auf —5° abgekühltes Gemisch aus Oxim und Alkohol, so erhält man α-Thienyl-äthylamin $SC_4H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2640) (GOLDSCHMIDT, SCHULTHESS, *B.* **20**, 1700).

Phenylhydrazon $C_{12}H_{12}N_2S = SC_4H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches der wäßr. Lösungen von α-Acetothienon und salzsaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (PETER, *B.* **17**, 2645). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 96°. Zersetzt sich vollständig nach einigen Wochen.

5-Chlor-2-acetyl-thiophen $C_6H_5OClS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ ClC \cdot S \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 5 g 2-Chlorthiophen und 3 g Acetylchlorid in 30 g Petroläther in Gegenwart von 5 g Aluminiumchlorid; man zersetzt das Reaktionsprodukt vorsichtig durch Wasser (GATTERMANN, RÖMER, *B.* **19**, 693). — Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 52°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu 5-Chlorthiophen-carbonsäure-(2) oxydiert.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_2ClS = SC_4H_2Cl \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g 5-Chlor-2-acetyl-thiophen mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 1 g geschmolzenem Natriumacetat und 3 g Wasser (GATTERMANN, RÖMER, *B.* **19**, 694). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 108° (Zers.). Mäßig leicht löslich in heißem Alkohol.

2-Chloracetyl-thiophen $C_6H_5OClS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_2Cl \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes 2-Acetyl-thiophen (α-Acetothienon) (PETER, *B.* **18**, 540). — Krystalle. F: 47°. Kp: 259° (korr.). Die Dämpfe reizen heftig die Augen. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung Thiophen-carbonsäure-(2).

5-Brom-2-acetyl-thiophen $C_6H_5OBrS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man gibt zu einem Gemisch von 10 g Aluminiumchlorid und 30 g Petroläther allmählich ein Gemisch von 5 g 2-Brom-thiophen, 3 g Acetylchlorid und 15 g Petroläther und zersetzt das Reaktionsprodukt vorsichtig durch Wasser (GATTERMANN, RÖMER, *B.* **19**, 691). Man trägt in ein Gemisch von 20 g 2.5-Dibrom-thiophen, 9 g Acetylchlorid und 40 g Ligroin allmählich 15 g Aluminiumchlorid ein und zersetzt das Reaktionsprodukt vorsichtig durch Wasser (G., R., *B.* **19**, 689). Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Wasser, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Acetothienon in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (KEISER, *B.* **28**, 1806). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, schwer löslich in kaltem Alkohol (G., R.). — Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu 5-Brom-thiophen-carbonsäure-(2) oxydiert (G., R.).

Phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_2BrS = SC_4H_2Br\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 0,5 g 5-Brom-2-acetyl-thiophen mit 0,5 g salzsaurem Phenylhydrazin, 0,4 g geschmolzenem Natriumacetat und 3 g Wasser (GATTERMANN, RÖMER, *B.* **19**, 689). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 122°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2-Bromacetyl-thiophen $C_6H_5OBrS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_2Br \end{matrix}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Acetothienon in Schwefelkohlenstoff; man leitet gleichzeitig Kohlendioxyd durch die Lösung und erwärmt schließlich auf dem Wasserbade (BRUNSWIG, *B.* **19**, 2891). — Öl. Reizt heftig die Schleimhäute der Augen und der Nase. Destilliert nur im Vakuum unzersetzt. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation Thiophen-carbonsäure-(2). Löst sich in alkoh. Ammoniak mit tiefblauroter Farbe unter Bildung von Ammoniumbromid.

2-Dibromacetyl-thiophen $C_6H_4OBr_2S = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CHBr_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Acetothienon und 2 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff unter Einleiten von Kohlendioxyd (BRUNSWIG, *B.* **19**, 2894). — Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die wenig oberhalb 0° schmelzen. Riecht stechend. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

5-Jod-2-acetyl-thiophen [1]) $C_6H_5OIS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ IC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Jod-thiophen oder 2.5-Dijod-thiophen mit Acetylchlorid, Aluminiumchlorid und Petroläther; man zersetzt das Reaktionsprodukt vorsichtig durch Wasser (GATTERMANN, RÖMER, *B.* **19**, 692). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Wird von alkal. Permanganatlösung zu 5-Jod-thiophen-carbonsäure-(2) oxydiert.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_2IS = SC_4H_2I\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Jod-2-acetyl-thiophen und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (GATTERMANN, RÖMER, *B.* **19**, 692). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 134° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

x-Nitro-2-acetyl-thiophen vom Schmelzpunkt 127° $C_6H_5O_3NS = SC_4H_2(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben einem niedriger schmelzenden Isomeren (S. 289), wenn man α-Acetothienon bei —8° in rauchende Salpetersäure einträgt; man fällt mit Wasser, filtriert das Gemisch der Nitroverbindungen ab und löst es in Äther; man wäscht die äther. Lösung mit Natronlauge und dann mit Wasser, trocknet sie und verdunstet den Äther; man trennt die beiden Nitroverbindungen durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, wobei die höher schmelzende Verbindung als die schwerer lösliche zunächst erhalten und die niedriger schmelzende als die leichter lösliche aus den letzten Mutterlaugen gewonnen wird (PETER, *B.* **17**, 2646; V. MEYER, Die Thiophengruppe [Braunschweig 1888], S. 185). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (STEINKOPF, JAFFÉ, *A.* **413** [1917], 336). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther; die alkoh. Lösung wird auf Zusatz einer

[1]) Zur Formulierung vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von STEINKOPF, BAUERMEISTER, *A.* **403**, 51.

Spur Kali gelb und nach einigen Minuten braun (P., *B.* 18, 540). — Wird beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure in Nitrothienylglyoxylsäure (Syst. No. 2619) übergeführt (P., *B.* 18, 541).

x-Nitro-2-acetyl-thiophen vom Schmelzpunkt 88—89° $C_6H_5O_3NS = SC_4H_2(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Blättchen. F: 88—89° (STEINKOPF, JAFFÉ, *A.* 413 [1917], 336). Die alkoh. Lösung nimmt auf Zusatz einer Spur Kali eine purpurrote Färbung an, die sofort in Gelbrot und zuletzt in Braun übergeht (PETER, *B.* 18, 541).

x.x-Dinitro-2-acetyl-thiophen $C_6H_4O_5N_2S = SC_4H(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden x-Nitro-2-acetyl-thiophenen durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,28) (PETER, *B.* 18, 541). — Schwach gelblich gefärbte Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 166—167°.

3. ***2²-Oxo-2-äthyl-furan, α-Furylacetaldehyd, Homofurfurol*** $C_6H_6O_2$ = $\begin{matrix}HC & — & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot O\cdot & & C\cdot CH_2\cdot CHO\end{matrix}$.

Oxim $C_6H_7O_2N = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* In geringer Menge durch Reduktion von β-Nitro-α-[α-furyl]-äthylen (S. 47) mit Zink und Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 135, 42; *Bl.* [3] 29, 526). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 61—62°. Kp_{25}: 120° bis 130°. Zersetzt sich in zugeschmolzenen Röhren und im Dunkeln von selbst.

4. ***2¹-Oxo-2.5-dimethyl-furan, 5-Methyl-2-formyl-furan, 5-Methyl-furfurol, δ-Methyl-furfurol*** $C_6H_6O_2$ = $\begin{matrix}HC & — & CH \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot & & C\cdot CHO\end{matrix}$. *Vorkommen und Bildung.* Im Nelkenöl (MASSON, *C. r.* 149, 796). Bei der Reduktion von 5-Chlormethyl-furfurol oder 5-Brommethyl-furfurol mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (FENTON, GOSTLING, *Soc.* 79, 811). Bei der Destillation von Rhamnose (Bd. I, S. 870) mit verd. Schwefelsäure (15—20° Bé) (MAQUENNE, *C. r.* 109, 604; *A. ch.* [6] 22, 91) oder mit 12%iger Salzsäure (VOTOČEK, *B.* 30, 1195). Bei der Destillation von Fucose (Bd. I, S. 875) mit Salzsäure (GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 91; WIDTSOE, To., *B.* 33, 140). Bei der Destillation von Chinovose (Bd. I, S. 877) mit 12%iger Salzsäure (E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2420). Bei der Destillation von Seetang (Fucusarten) mit 12%iger Salzsäure (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 116) oder mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure + 3½ Tle. Wasser) (MAQU., *C. r.* 109, 571; *A. ch.* [6] 22, 79, 83). Bei der Destillation von Gummi arabicum mit 12%iger Salzsäure (FROMHERZ, *H.* 50, 241). Entsteht bei der Destillation von Holz und findet sich im rohen Holzgeist (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 161; vgl. HILL, *Am.* 3, 36). Zur Gewinnung von reinem 5-Methyl-furfurol aus dem rohen Methylfurfurol der Holzdestillation fraktioniert man die oberhalb 175° siedenden Anteile der bei der Holzdestillation erhaltenen Produkte wiederholt unter Benutzung einer HEMPELschen Kolonne, schüttelt die so gewonnenen, hinreichend konstant gegen 184° bis 186° siedenden Anteile mit Natriumdisulfit und zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen durch 1 Mol.-Gew. Soda in wäßr. Lösung; man destilliert das 5-Methyl-furfurol mit Wasserdampf ab, trocknet es mit Calciumchlorid und destilliert (HI., JE.).

Öl. Kp_{30}: 75° (MASS.); Kp_{760}: 187° (korr.) (HI., JE.). D_4^{18}: 1,1072; D_{15}^{18}: 1,1087 (HI., JE.); D^0: 1,1365 (MASS.). Löslich in 30 Tln. Wasser (HI., JE.). — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (MAQUENNE, *C. r.* 109, 604). Wird durch Silberoxyd in heißem Wasser zu 5-Methyl-furan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) oxydiert (HI., JE.; vgl. HI., SAWYER, *Am.* 20, 171). Gibt mit Natriumdisulfit eine in Prismen krystallisierende Verbindung (HI., JE.). Gibt mit α-Naphthol und konz. Schwefelsäure intensiv carminviolette Färbung (Vo.). Mit Resorcin und Salzsäure entsteht ein orangerotes Kondensationsprodukt (HI., JE.; vgl. Vo., *B.* 30, 1199). Verbindet sich mit Phloroglucin in Salzsäure zu einem chlorhaltigen braunroten Kondensationsprodukt, das beim Waschen mit Wasser unter Verlust der Salzsäure hell ockergelb wird („Methylfurfurol-phloroglucid") (Vo., *B.* 30, 1196). Liefert mit Barbitursäure in 12%iger Salzsäure 5-[5-Methyl-furfuryliden]-barbitursäure (Syst. No. 4575) (FROMHERZ, *H.* 50, 242).

5-Methyl-furfurylidendiacetat $C_{10}H_{12}O_5 = OC_4H_2(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man übergießt 5-Methyl-furfurol mit Essigsäureanhydrid und fügt konz. Schwefelsäure hinzu (BLANKSMA, *Chem. Weekblad* 6, 727; *C.* 1909 II, 1220). — Farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 95°. Schwer löslich in Wasser, Petroläther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther.

Hydramid des 5-Methyl-furfurols $C_{18}H_{18}O_3N_2 = OC_4H_2(CH_3)\cdot CH(N:CH\cdot C_4H_2O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Methyl-furfurol und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 123; MAQUENNE, *C. r.* 109, 572; *A. ch.* [6] 22, 86; HILL, JENNINGS, *Am.* 15,

163). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (H., J.).

5-Methyl-furfuraldoxim $C_6H_7O_2N = OC_4H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$.

a) ***5-Methyl-furfur-syn-aldoxim*** $C_6H_7O_2N = \begin{matrix} OC_4H_2(CH_3)\cdot CH \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$ [1]). *B.* Durch Behandeln von 5-Methyl-furfur-anti-aldoxim in Äther mit Chlorwasserstoff und Zerlegung des erhaltenen salzsauren Salzes mit Soda (FROMHERZ, MEIGEN, *B.* **40**, 404; M., *B.* **40**, 3568). — Farblose, stark lichtbrechende Nadeln (aus Ligroin). F: 112°.

Carbanilsäurederivat $C_{13}H_{12}O_3N_2 = \begin{matrix} OC_4H_2(CH_3)\cdot CH \\ \| \\ N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 5-Methyl-furfur-syn-aldoxim und Phenylisocyanat in Äther; man saugt rasch ab und trocknet kurze Zeit im Vakuum über Schwefelsäure (FROMHERZ, MEIGEN, *B.* **40**, 404). — Hellgelbe Krystallschuppen. Sehr labil. Schmilzt unter Aufschäumen bei 101°. — Zerfällt leicht unter Austritt von Wasser und Kohlensäure und Bildung von 5-Methyl-brenzschleimsäure-nitril und N.N'-Diphenyl-harnstoff.

b) ***5-Methyl-furfur-anti-aldoxim*** $C_6H_7O_2N = \begin{matrix} OC_4H_2(CH_3)\cdot CH \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$ [1]). *B.* Aus 5-Methyl-furfurol und Hydroxylamin in Gegenwart von überschüssigem Alkali (F., M., *B.* **40**, 403; M., *B.* **40**, 3567). — Prismen (aus Ligroin). F: 51—52°.

5-Methyl-furfurol-phenylhydrazon $C_{12}H_{12}ON_2 = OC_4H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Methyl-furfurol und Phenylhydrazin (MASSON, *C. r.* **149**, 796). — F: 147—148°.

5-Methyl-furfurol-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{11}O_3N_3 = OC_4H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 5-Methyl-furfurol und 4-Nitro-phenylhydrazin in Salzsäure (FEIST, *B.* **33**, 2098). — Scharlachroter Niederschlag bezw. rubinrotes Pulver (aus sehr verd. Alkohol). F: 130°.

5-Methyl-furfurol-semicarbazon $C_7H_9O_2N_3 = OC_4H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Methyl-furfurol und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (MASSON, *C. r.* **149**, 796). — F: 210—211°.

5-Chlormethyl-furfurol $C_6H_5O_2Cl = \begin{matrix} HC\text{---}CH \\ CH_2Cl\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CHO \end{matrix}$. *B.* Aus d-Fructose (Bd. I, S. 918) oder Cellulose durch Einw. von Chlorwasserstoff in Äther bezw. Tetrachlorkohlenstoff (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **79**, 808). Man verreibt ein Gemisch von 1 Tl. d-Fructose und 2 Tln. festem Calciumchlorid mit konz. Salzsäure zu einer dünnen Paste, erhitzt auf dem Wasserbade, bis sich die Masse dunkelbraun färbt, und kühlt dann plötzlich ab (FENTON, ROBINSON, *Soc.* **95**, 1339). — Krystalle (aus Äther). F: 37—38°; sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Petroläther (F., G.). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) entsteht Furan-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2595) (F., R.). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Salzsäure entsteht 5-Methyl-furfurol (F., G.). Erwärmt man 5-Chlormethyl-furfurol mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum schwachen Sieden und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis, so erhält man 5-Benzyl-furfurol (S. 350) (F., R.). Gibt mit Phenylhydrazinacetat in konz. Essigsäure eine gelbe Fällung, aus welcher Benzol oder Äther eine durch Petroläther fällbare orangegelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 118° bis 120° auszieht (F., G.).

5-Brommethyl-furfurol $C_6H_5O_2Br = \begin{matrix} HC\text{---}CH \\ CH_2Br\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CHO \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von d-Fructose mit Äther, der bei 15° mit trocknem Bromwasserstoff gesättigt ist (FENTON, GOSTLING, *Soc.* **75**, 424). Entsteht reichlich aus Cellulose und d-Fructose beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Chloroform auf dem Wasserbade (F., G., *Soc.* **79**, 363). Man verseift ein Gemisch von 1 Tl. d-Fructose und 2 Tln. festem Kaliumbromid oder festem Calciumbromid mit konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure zu einer dünnen Paste, erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich die Masse dunkelbraun färbt, und kühlt dann plötzlich ab (FENTON, ROBINSON, *Soc.* **95**, 1340). — Orangegelbe Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (LEWIS, *Soc.* **75**, 426; *Z. Kr.* **34**, 441; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 497). F: 59,5—60,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser (F., G., *Soc.* **75**, 425). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] veröffentlichen v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 446 eine spektrochemische Untersuchung, nach welcher die Konfigurationsformeln der 5-Methyl-furfuraldoxime möglicherweise zu vertauschen sind.

ammoniakalische Silbernitratlösung (F., G., *Soc.* **75**, 427). Liefert mit einer Lösung von Silbernitrat in verd. Alkohol 5-Oxymethyl-furfurol (Syst. No. 2508) (F., G., *Soc.* **75**, 430; F., R.). Gibt beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd in Wasser 5-Oxymethyl-brenzschleimsäure (Syst. No. 2614) (F., G., *Soc.* **75**, 429). Einw. von Chromsäure: F., G., *Soc.* **75**, 433. Beim Kochen mit fein verteiltem Silber in Benzol entsteht 5.5'-Äthylen-di-furfurol (Syst. No. 2764) (F., G., *Soc.* **79**, 812). Die äther. Lösung von 5-Brommethyl-furfurol wird durch trocknen Bromwasserstoff purpurrot gefärbt (F., G., *Soc.* **75**, 425). Leitet man Schwefeldioxyd in mit Wasser überdecktes 5-Brommethyl-furfurol, so erhält man die Verbindung $C_{11}H_8O_4$ (s. u.) (F., G., *Soc.* **75**, 431). Beim Erwärmen von 5-Brommethyl-furfurol in Eisessig mit überschüssigem Silberacetat entsteht 5-Acetoxymethyl-furfurol (Syst. No. 2508) (F., G., *Soc.* **79**, 810). 5-Brommethyl-furfurol gibt mit Natriummalonester in Alkohol ein Produkt, das sich in Wasser mit intensiv blauer Fluorescenz löst (F., *C.* **1907** II, 849). 5-Brommethyl-furfurol färbt die menschliche Haut (F., G., *Soc.* **75**, 427).

Verbindung $C_{11}H_8O_4$. *B.* Man übergießt 5-Brommethyl-furfurol mit Wasser und leitet Schwefeldioxyd ein (F., G., *Soc.* **75**, 431). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 116,5—117,5°; leicht löslich in kaltem Aceton, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und heißem Wasser; gibt mit Alkali intensive Blaufärbung (F., G., *Soc.* **75**, 431). Diese Färbung wird durch Säuren zerstört und verschwindet bei starker Verdünnung (F., *C.* **1906** II, 277). — Wirkt stark reduzierend (F., G., *Soc.* **75**, 432). Mit primären aromatischen Aminen in essigsaurer Lösung entsteht Grünfärbung, die mit Mineralsäuren verschwindet (F., *Soc.* **83**, 189; *C.* **1906** II, 276). Gibt mit Harnstoff und monosubstituierten Harnstoffen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid oder trocknem Chlorwasserstoff eine sehr empfindliche und charakteristische blaue Färbung (F., *Soc.* **83**, 187). Einw. von Phenylhydrazin: F., G., *Soc.* **79**, 815.

3. Oxo-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***2-Oxo-4.6-dimethyl-[1.2-pyran], 4.6-Dimethyl-pyron-(2), 4.6-Dimethyl-cumalin, Mesitenlacton*** $C_7H_8O_2 = \begin{array}{c} HC\cdot C(CH_3):CH \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}—O—\overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von Isodehydracetsäure [4.6-Dimethyl-cumalin-carbonsäure-(5), Syst. No. 2619] (Hantzsch, *A.* **222**, 16). Man erhitzt 1 Tl. Isodehydracetsäure mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° bis 170°, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufhört, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Äther aus (H.). — Blätter (aus Äther). F: 51,5°; Kp: 245° (H.); Kp_{11}: 126° (Anschütz, Bendix, Kerp, *A.* **259**, 154). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff. — Geht in Berührung mit Wasser teilweise in Oxymesitencarbonsäure (Bd. III, S. 737) über; sehr rasch erfolgt diese Umwandlung durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser, viel schwerer durch ätzende oder kohlensaure Alkalien (H.). Brom liefert 3 oder 5-Brom-4.6-dimethyl-cumalin (H.). Beim Einleiten von Ammoniak in auf 150—160° erhitztes 4.6-Dimethyl-cumalin entsteht 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3111); mit alkoh. Ammoniak entsteht neben diesem und anderen Produkten viel carbamidsaures Ammonium (A., B., K., *A.* **259**, 169). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali 3.4.6- oder 4.5.6-Trimethyl-cumalin (S. 296) (Ciamician, Silber, *B.* **27**, 849).

3 oder 5-Brom-4.6-dimethyl-pyron-(2), 3 oder 5-Brom-4.6-dimethyl-cumalin $C_7H_7O_2Br = \begin{array}{c} HC\cdot C(CH_3):CBr \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}—O—\overset{|}{C}O \end{array}$ oder $\begin{array}{c} BrC\cdot C(CH_3):CH \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}—O—\overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 4.6-Dimethyl-cumalin (s. o.) in Schwefelkohlenstoff mit Brom (Hantzsch, *A.* **222**, 18). — Federartige Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 105° (H.), 106—107° (Kerp, *A.* **274**, 279). Kp_{20-25}: 194—196° (K.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol (H.). — Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 100° 3 oder 5-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3111) (K.).

2. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-[1.4-pyran], 2.6-Dimethyl-pyron-(4)***, gewöhnlich schlechthin ***Dimethylpyron*** genannt $C_7H_8O_2 = \begin{array}{c} HC\cdot CO\cdot CH \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}—O—\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 268. — *B.* Dimethylpyron bezw. seine Salze entstehen aus Diacetylaceton beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen (Feist, *A.* **257**, 278), durch Einw. von Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid (F., *B.* **28**, 1823), beim Abdampfen mit Salzsäure (Collie, *Soc.* **59**, 620; vgl. F., *B.* **25**, 1067; Col., Tickle, *Soc.* **75**, 710). Aus Dehydracetsäure (Syst. No. 2491) beim Kochen mit konz. Salzsäure (Col., *Soc.* **59**, 619; vgl. F., *B.* **25**, 1067), bei 1½-tägigem Erhitzen mit 10 Tln. Jodwasserstoffsäure

(D: 1,5) im Druckrohr auf 150—200° (F., *A.* **257**, 273). Aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) beim Erhitzen (F., *A.* **257**, 290). Aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 2621) bei 1/2-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure, 2 Tle. Wasser) (F., *A.* **257**, 282). Aus der wäßr. Lösung isoliert man das Dimethylpyron, indem man sie mit festem Kali stark übersättigt und oftmals mit Äther ausschüttelt (F., *A.* **257**, 273). Aus dem salzsauren Salz erhält man das Dimethylpyron, indem man die wäßr. Lösung mit fester Soda neutralisiert und stark einengt (WILLSTÄTTER, PUMMERER, *B.* **38**, 1465) oder indem man es in absolut-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Bariumcarbonat zersetzt und die filtrierte alkoholische Lösung verdunstet (HANTZSCH, *B.* **38**, 2144).

Weiße Krystalle. Sublimiert schon gegen 80° in Nadeln (F., *A.* **257**, 273; VORLÄNDER, *A.* **341**, 65). F: 132° (F., *A.* **257**, 273). Kp_{713}: 248—249° (F., *A.* **257**, 273); Kp: 248—250° (COL., *Soc.* **59**, 620). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther (F., *A.* **257**, 273). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf (F., *A.* **257**, 273). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTSCH, *Ph. Ch.* **61**, 282. Molekular-Refraktion von Dimethylpyron und seinem Hydrochlorid in Wasser und in Alkohol: HOMFRAY, *Soc.* **87**, 1447, 1448. Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* **95**, 146. Die wäßr. Lösung des Dimethylpyrons reagiert neutral; durch konz. Alkali wird das Dimethylpyron aus der wäßr. Lösung gefällt (F., *A.* **257**, 273). Mit Säuren vereinigt sich Dimethylpyron zu Verbindungen von salzartigem Charakter (COL., TICKLE, *Soc.* **75**, 712; COEHN, *B.* **35**, 2673). Zur Konstitution dieser Verbindungen vgl. die Angaben auf S. 269—271. Durch Phosphorwolframsäure wird Dimethylpyron als schwerlösliches Salz gefällt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2697). Beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über Dimethylpyron entsteht ein bei 152° bis 154° schmelzendes Hydrochlorid $C_7H_8O_2 + HCl$ (S. 293) (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1478). In wäßr. Lösung ist das Hydrochlorid des Dimethylpyrons weitgehend hydrolysiert (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 3614). Dimethylpyron ist etwas stärker basisch als Harnstoff (WALKER, *B.* **34**, 4116; vgl. WALDEN, *B.* **34**, 4196; WOOD, *Soc.* **83**, 575). Leitfähigkeit von Dimethylpyron in absol. Schwefelsäure: HA., *Ph. Ch.* **61**, 299; in flüssigem Schwefeldioxyd, in Arsentrichlorid, Acetonitril und in Hydrazinhydrat: WALDEN, *B.* **34**, 4194; **35**, 1771; *Ph. Ch.* **43**, 442, 444, 445. Basische Dissoziationskonstante k_b des Dimethylpyrons bei 0°: 3×10^{-14} (bestimmt durch Gefrierpunktsmessungen, ausgeführt mit dem Hydrochlorid in Wasser), bei 25°: 2.4×10^{-14} (bestimmt durch Messung der Leitfähigkeit des Pikrats in Wasser) (WALDEN, *B.* **34**, 4193, 4197), bei 40,2°: $6,5 \times 10^{-14}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des Hydrochlorids) (WOOD, *Soc.* **83**, 576), saure Dissoziationskonstante k_S des Dimethylpyrons bei 25°: $8,8 \times 10^{-15}$ (bestimmt durch Messung der Leitfähigkeit von NaOH-Lösung in Gegenwart von Dimethylpyron) (WALDEN, *B.* **34**, 4199; **35**, 1770). Dimethylpyron gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat und Schwefelsäure 3-Oxy-2.6-dimethyl-pyron-(4) {3.4-Dioxo-2.6-dimethyl-[1.4-pyran]-dihydrid-(2.3), Syst. No. 2476} (TI., COL., *Soc.* **81**, 1005). Wird durch Zinkstaub und Eisessig nicht angegriffen (F., *A.* **257**, 274). Bildet mit Brom in feuchtem Äther das perbromwasserstoffsaure Salz der Zusammensetzung $2C_7H_8O_2 + HBr + 2Br$ (S. 293) (HA., DENSTORFF, *A.* **349**, 39). Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Gegenwart von geringen Mengen Jod ein perbromwasserstoffsaures Salz, welches bei der Behandlung mit Wasserdampf ein Gemisch von 3-Brom- und 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyron-(4) (S. 294) liefert (F., BAUM, *B.* **38**, 3569; vgl. F, *B.* **39**, 3660; **40**, 3647). Dimethylpyron vermag Jod zu addieren (HA., DE., *A.* **349**, 32). Beim Hinzufügen einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu einer essigsauren Lösung von Dimethylpyron entsteht das perjodwasserstoffsaure Salz der Zusammensetzung $2C_7H_8O_2 + HI + 2I$ (S. 293) (COL., STEELE, *Soc.* **77**, 1115). Beim Erhitzen von Dimethylpyron mit konz. Ätzbarytlösung entstehen das Bariumsalz des Diacetylacetons $BaC_7H_8O_3 + 4H_2O$ (Bd. I, S. 809) (F., *A.* **257**, 276), eine kleine Menge Orcin (Bd. VI, S. 882) und eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$ (Bd. I, S. 810) (COL., MYERS, *Soc.* **63**, 124; COL., *Soc.* **63**, 332; COL., WILSMORE, *Soc.* **69**, 293). Behandelt man das Salz $BaC_7H_8O_3 + 4H_2O$ in alkoh. Suspension mit Jod, so entsteht eine Verbindung $C_7H_7O_3I$ (S. 294) (COL., STEELE, *Soc.* 77, 1116; COL., REILLY, *Soc.* **119** [1921], 1550). Dimethylpyron vereinigt sich mit Dimethylsulfat langsam zu einem Additionsprodukt, aus welchem man durch Umsetzen mit Kaliumjodid die Verbindung $C_7H_8O_2 + CH_3I$ (S. 293) (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* **39**, 1301; vgl. auch BAEYER, *B.* **43** [1910], 2338) und mit Natriumplatinchlorid das Chloroplatinat $2C_7H_8O_2 + 2CH_3Cl + PtCl_4$ (S. 293) (KE., DU., *B.* **39**, 1302) erhält. Dimethylpyron gibt mit Natriumäthylat in absol. Alkohol eine Verbindung $C_7H_8O_2 + C_2H_5 \cdot ONa$, die bei der Zersetzung mit Salzsäure die Verbindung $C_7H_8O_2 + C_2H_5 \cdot OH$ liefert (COL., STEELE, *Soc.* **77**, 970). Mit Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) entsteht die Verbindung $C_7H_8O_2 + C_6H_6O_2$ (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1210). Mit Natriummalonsäuredimethylester entsteht die Verbindung $C_7H_8O_2 + NaC_5H_7O_4$; analoge Verbindungen entstehen mit Natriummalonsäure-diäthylester und Natriummethylmalonsäure-diäthylester (VORLÄNDER, *A.* **341**, 64, 69, 70). Dimethylpyron verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (F., *A.* **257**, 273).

Salze und andere additionelle Verbindungen des 2.6-Dimethyl-pyrons-(4). Zur Konstitution vgl. S. 269.

$C_7H_8O_2 + 3HF + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Dimethylpyron und wäßr. Fluorwasserstoffsäure (WEINLAND, REISCHLE, *B.* **41**, 3674). Farblose Prismen. Ist über Natronkalk beständig. — $2C_7H_8O_2 + 7HF + H_2O$. *B.* Aus Dimethylpyron und starker alkoholischer Fluorwasserstoffsäure, neben dem Salz $C_7H_8O_2 + 3HF + \frac{1}{2}H_2O$ (WEI., R.). Blättchen. Ist über Natronkalk und Schwefelsäure ganz beständig. — $C_7H_8O_2 + HCl$. *B.* Beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff über Dimethylpyron (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1478). Beim Eindampfen von Dimethylpyron mit überschüssiger Salzsäure (COLLIE, *Soc.* **59**, 620; FEIST, *B.* **25**, 1068; COLLIE, TICKLE, *Soc.* **75**, 711; HOMFRAY, *Soc.* **87**, 1448). Wird beim Eindampfen der salzsauren Lösung sowie beim Umkrystallisieren aus Wasser in Tafeln mit $2H_2O$ erhalten, die bei 83—85° (C.; F.), 84—85° (C., T.) schmelzen. Das Salz wird im Vakuumexsiccator wasserfrei (F.; C., T.; Ho.). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 154° (F.), 152—154° (V., M.) und ist sehr hygroskopisch (F.; C., T.); es nimmt beim Liegen an der Luft erst 1 Mol., schließlich ein zweites Mol. H_2O auf (C., T.). Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über das Hydrochlorid scheint ein zweifach saures Salz zu entstehen (BAE., VI., *B.* **34**, 2698; vgl. VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1478). — $C_7H_8O_2 + HBr$. Durchsichtige Platten (C., T., *Soc.* **75**, 712). — $2C_7H_8O_2 + HBr + 2Br$. *B.* Aus Dimethylpyron und Brom in feuchtem Äther (HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349**, 39). Granatrote Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform). F: 140—142°. Löslich in Alkohol und Aceton unter allmählicher Zersetzung, fast unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — $C_7H_8O_2 + HI$. Nadeln. Zersetzt sich etwas an der Luft (C., T., *Soc.* **75**, 712). — $2C_7H_8O_2 + HI + 2I$. *B.* Man fügt eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Dimethylpyron in Eisessig (C., ST., *Soc.* **77**, 1115). Orangefarbene Krystalle. F: 112—114°. Sehr unbeständig. Verliert an der Luft Jod. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_8O_2 + H_2SO_4$. *B.* Durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. konzentrierter mit Äther verdünnter Schwefelsäure zu einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Dimethylpyron (HANTZSCH, *B.* **38**, 2144). Krystallinisch. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in überschüssiger Schwefelsäure. Ist in wäßr. Lösung fast völlig hydrolysiert. — $C_7H_8O_2 + HNO_3$. *B.* Scheidet sich aus einer konz. Lösung von Dimethylpyron in rauchender Salpetersäure aus (C., T., *Soc.* **75**, 713). Rhombisch geformte Platten.

$C_7H_8O_2 + CuCl_2$. Braune Nadeln. In Wasser und Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich (WERNER, *A.* **322**, 312). — $2C_7H_8O_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser) (C., T., *Soc.* **75**, 712; C., ST., *Soc.* **77**, 970).

Verbindung mit Methylchlorid und Platinchlorid $2C_7H_8O_2 + 2CH_3Cl + PtCl_4$. *B.* Man läßt Dimethylpyron vier Wochen mit Dimethylsulfat im geschlossenen Gefäß stehen, löst das gebildete ölige Produkt in wenig kaltem Wasser und versetzt die kalte konzentrierte Lösung mit überschüssiger, kalt gesättigter Natriumplatinchlorid-Lösung (KEHRMANN, DUTTENHÖFER, *B.* **39**, 1302). Orangefarbene Blätter. Schmilzt rasch erhitzt bei 158° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol partiell unter Bildung von Dimethylpyron-chloroplatinat. — Verbindung mit Methyljodid $C_7H_8O_2 + CH_3I$. *B.* Man läßt Dimethylpyron 4 Wochen mit Dimethylsulfat stehen, löst das ölige Produkt in wenig kaltem Wasser und fügt eine gesättigte wäßrige Kaliumjodid-Lösung hinzu (K., D., *B.* **39**, 1299, 1301; vgl. BAEYER, *B.* **43** [1910], 2338). Farblose Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zerfällt bei raschem Erhitzen über 100°, partiell auch beim Erhitzen der Lösungen, in Dimethylpyron und Methyljodid (K., D.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (K., D.). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer auf Lackmus (K., D.). Schmeckt salzig und bitter, jedoch nicht sauer (K., D.). — Verbindung mit Äthylalkohol $C_7H_8O_2 + C_2H_6O$. *B.* Die aus Dimethylpyron und Natriumäthylat in absol. Alkohol sich bildende Verbindung $C_7H_8O_2 + C_2H_5\cdot ONa$ wird in Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure versetzt (COLLIE, STEELE, *Soc.* **77**, 970). Krystalle (aus Petroläther). F: 57—58° (C., ST.). Zerfällt beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Salzsäure in Dimethylpyron und Alkohol (C., ST.). Gibt mit Ferrichlorid eine blaue Färbung (C., ST.). Molekular-Refraktion: HOMFRAY, *Soc.* **87**, 1449. — Verbindung mit Natriumäthylat $C_7H_8O_2 + C_2H_5\cdot ONa$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. Krystalle (C., ST., *Soc.* **77**, 970). — Verbindung mit Chloressigsäure $C_7H_8O_2 + C_2H_3O_2Cl$. Nadeln (C., T., *Soc.* **75**, 714). — Verbindungen mit Trichloressigsäure $C_7H_8O_2 + C_2HO_2Cl_3$. Krystalle. F: 45,7—46,5° (PLOTNIKOW, Ж. **36**, 1088; *C.* **1905** I, 184; *B.* **39**, 1794). Elektrische Leitfähigkeit in Äthylbromid, Chloroform und Benzol: PL., Ж. **37**, 318, 875; *C.* **1905** I, 1708; **1906** I, 368; *B.* **39**, 1795. — $C_7H_8O_2 + 2C_2HO_2Cl_3$. Farblose prismatische Krystalle. F: 66,5—67,5° (PL., Ж. **36**, 1088; *C.* **1905** I, 184; *B.* **39**, 1794). Elektrische Leitfähigkeit in Äthylbromid, Chloroform und Benzol: PL., Ж. **37**, 318, 875; *C.* **1905** I, 1708; **1906** I, 368; *B.* **39**, 1795. — Verbindungen mit Tribromessigsäure $2C_7H_8O_2 + C_2HO_2Br_3$. Farblose Krystalle. Leicht zersetzlich (PL., Ж. **40**, 66; *C.* **1908** I, 2042; *B.* **42**, 1154). Elektrische Leitfähigkeit in Äthylbromid: PL., Ж. **40**, 1238; *C.* **1909** I, 492; *B.* **42**, 1154). — $C_7H_8O_2 + C_2HO_2Br_3$. Farblose Krystalle. Leicht

zersetzlich (PL., Ж. 40, 66; C. 1908 I, 2042; B. 42, 1154). Elektrische Leitfähigkeit in Äthylbromid: PL., Ж. 40, 1238; C. 1909 I, 492; B. 42, 1154. — $C_7H_8O_2 + 2C_2HO_2Br_3$. Farblose Krystalle. Leicht zersetzlich (PL., Ж. 40, 66; C. 1908 I, 2042; B. 42, 1154). Elektrische Leitfähigkeit in Äthylbromid: PL., Ж. 40, 1238; C. 1909 I, 492; B. 42, 1154. — Verbindungen mit Oxalsäure $2C_7H_8O_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 121—122° (C., T., *Soc.* 75, 713). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: KELLAS bei C., T., *Soc.* 75, 717. — $C_7H_8O_2 + C_2H_2O_4$ (C., T., *Soc.* 75, 713). — Verbindung mit Natriummalonsäuredimethylester $C_7H_8O_2 + NaC_5H_7O_4$. *B.* Aus Natriummalonsäure-dimethylester in Benzol durch ca. achtstündiges Erhitzen mit Dimethylpyron auf 50—60° (VORLÄNDER, *A.* 341, 70). Weiße, gelblich schimmernde Stäbchen. — Verbindung mit Natriummalonsäurediäthylester $C_7H_8O_2 + NaC_7H_{11}O_4$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Natriummalonsäurediäthylester in äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Dimethylpyron (Vo., *A.* 341, 64). Weiße Nadeln (aus Äther oder Benzol). Löslich in absol. Alkohol, ziemlich schwer löslich in absol. Äther. Wird von Wasser zersetzt. — Verbindung mit Natriummethylmalonsäurediäthylester $C_7H_8O_2 + NaC_8H_{13}O_4$. *B.* Aus Natriummethylmalonsäure-diäthylester in Benzol durch Erwärmen mit Dimethylpyron auf dem Wasserbad (Vo., *A.* 341, 69). Weiße Blättchen oder Stäbchen. — Verbindungen mit Weinsäure $2C_7H_8O_2 + C_4H_6O_6$ (C., T., *Soc.* 75, 713). — $C_7H_8O_2 + C_4H_6O_6$. Zu Gruppen vereinigte Nadeln (C., T., *Soc.* 75, 713). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_7H_8O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 101—102° (C., T., *Soc.* 75, 714). — Verbindung mit Hydrochinon $C_7H_8O_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Durch Lösen von 1 g Hydrochinon und 3 g Dimethylpyron in 5 ccm warmem Wasser (BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1210). Wasserhaltige Prismen (aus Wasser). Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 107—109°. Löslich in Wasser, Alkohol, schwerer in Äther, Benzol; wird von Chloroform zerlegt.

Verbindung $C_7H_7O_3I$. *B.* Man kocht Dimethylpyron mit konz. Barytwasser, behandelt das entstandene Bariumsalz des Diacetylacetons in alkoh. Suspension mit Jod und zersetzt das Produkt durch Essigsäure (COLLIE, STEELE, *Soc.* 77, 1116; C., REILLY, *Soc.* 119 [1921], 1550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Löslich in Essigsäure, Alkohol, Chloroform, Äther; löslich in Alkalien; wird durch Säuren zersetzt (C., ST.). — $Ba(C_7H_6O_3I)_2 + 2H_2O$ (C., ST.; vgl. C., R., *Soc.* 119 [1921], 1554). Nadeln. Wird bei 140° wasserfrei (C., R.) und zersetzt sich bei 230° (C., ST.). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (C., ST.). Wird durch Essigsäure zersetzt unter Bildung der Verbindung $C_7H_7O_3I$ (C., ST.; vgl. C., R.).

3-Brom-2.6-dimethyl-pyron-(4) $C_7H_7O_2Br$ = $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CBr \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C{-}O{-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 30 g 2.6-Dimethyl-pyron-(4) mit 240 g Brom und ca. 1 g Jod auf dem Wasserbade entsteht ein perbromwasserstoffsaures Salz, das beim Behandeln in siedendem Wasser mit Wasserdampf ein Gemenge von 3-Brom- und 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyron-(4) liefert (FEIST, BAUM, *B.* 38, 3569; vgl. F., *B.* 39, 3660; 40, 3647). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75° bis 76°; leicht löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Alkohol (F., B.). Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme (F., B.). Das Hydrobromid wird in wäßr. Lösung z. Tl. dissoziiert (F., B.). 3-Brom-2.6-dimethyl-pyron-(4) gibt mit alkoh. Ammoniak 3-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3111) (F., B.). — $2C_7H_7O_2Br + HBr + 2Br$. *B.* Beim kurzen Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung des 3-Brom-2.6-dimethyl-pyrons-(4) in überschüssigem Brom (F., *B.* 40, 3649; vgl. F., BAUM, *B.* 38, 3569; F., *B.* 39, 3660; HANTZSCH, DENSTORFF, *B.* 40, 242). Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 150° (F., *B.* 40, 3649). Zersetzt sich beim Liegen an der Luft unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff (F., *B.* 40, 3651).

3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyron-(4) $C_7H_6O_2Br_2$ = $\begin{matrix} BrC\cdot CO\cdot CBr \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot C{-}O{-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. im Artikel 3-Brom-2.6-dimethyl-pyron-(4) (s. o.). — Nadeln (aus viel siedendem Wasser oder hoch siedendem Ligroin). F: 163—164°; schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol; läßt sich zum Teil sublimieren (F., B., *B.* 38, 3570). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (F., B.). Färbt sich beim Kochen mit Barytwasser gelb (F., B.). Gibt beim Einleiten von Ammoniak in die absolut-alkoholische Lösung 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3111) (F., B.). Liefert mit Kalilauge bei 50—60° oder beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung oder mit Calciumcarbonat und Wasser in geringer Menge eine Verbindung $C_7H_7O_3Br$ (S. 295) (F., B.). Brom ist durch andere Reagenzien nicht abspaltbar (F., B.). — $2C_7H_6O_2Br_2 + HBr + 2Br$. *B.* Beim kurzen Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung des 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyrons-(4) in überschüssigem Brom (F., *B.* 40, 3649). Krystalle (aus Chloroform + wenig Brom). Zersetzt sich bei 147—148°. Zersetzt sich beim längeren Liegen an der Luft unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff.

Verbindung $C_7H_7O_3Br$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyron-(4) durch gelindes Erwärmen mit Kalilauge bei 50—60°, durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser oder durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (FEIST, BAUM, *B.* **38**, 3566, 3573; vgl. COLLIE, KLEIN, *Soc.* **1927**, 2164). — Krystallblättchen. F: 106° (F., B.). Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich; flüchtig mit Wasserdampf (F., B.). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaurote Färbung; auf Wasserzusatz fallen rote Flocken aus (F., B.).

3. ***2¹-Oxo-2-propyl-furan, 2-Propionyl-furan*** $C_7H_8O_2$ = $\begin{matrix}HC—CH\\ \| \quad \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Propionyl-thiophens).

2¹-Oxo-2-propyl-thiophen, 2-Propionyl-thiophen, Äthyl-α-thienyl-keton, α-Propiothienon C_7H_8OS = $\begin{matrix}HC—CH\\ \| \quad \|\\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Propionylchlorid und Thiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (KREKELER, *B.* **19**, 677). — Farbloses Öl. Kp: 228° (korr.)(K.); Kp_{20}: 116° (CURTIUS, THYSSEN, *J. pr.* [2] **65**, 6). — Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) oxydiert (K.; C., TH.). Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Propionsäure und Thiophensulfonsäure (K.).

Oxim $C_7H_9ONS = SC_4H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Propiothienon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (K., *B.* **19**, 677). — Blättchen. F: 55—56°.

4. ***2²-Oxo-2-propyl-furan, Methyl-furfuryl-keton, α-Furylaceton*** $C_7H_8O_2$ = $\begin{matrix}HC—CH\\ \| \quad \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus α-Methyl-β-[α-furyl]-glycidsäure-äthylester (s. untenstehende Formel) (Syst. No. 2849) durch Kochen mit wäßr. Natronlauge (DARZENS, *C. r.* **142**, 215). — Flüssigkeit von rettigartigem Geruch. Kp: 179—180°. Löslich in verd. Salzsäure (1:1).

$$\begin{matrix}HC—CH\\ \| \quad \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH—C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}$$

Oxim $C_7H_9O_2N = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{25}: 135—140° (D., *C. r.* **142**, 215).

Semicarbazon $C_8H_{11}O_2N_3 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. F: 173—174° (D., *C. r.* **142**, 215).

5. ***2¹-Oxo-3-methyl-2-äthyl-furan*** $C_7H_8O_2$ = $\begin{matrix}HC—C\cdot CH_3\\ \| \quad \|\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-3-methyl-2-äthyl-thiophens).

2¹-Oxo-3-methyl-2-äthyl-thiophen, 3-Methyl-2-acetyl-thiophen C_7H_8OS = $\begin{matrix}HC—C\cdot CH_3\\ \| \quad \|\\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Methyl-thiophen (S. 38) und Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (DEMUTH, *B.* **18**, 3026; GERLACH, *A.* **267**, 153). — Flüssigkeit. Kp: 218° (G.), 216° (korr.) (D., *B.* **18**, 3026). Färbt sich an der Luft schnell dunkel (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, schwer in Wasser (G.). — Kaliumpermanganat oxydiert in alkal. Lösung zu 3-Methyl-thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) (D., *B.* **18**, 3026; **19**, 680; G.) und Thiophen-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 2595) (G.).

Oxim $C_7H_9ONS = SC_4H_2(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-2-acetyl-thiophen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumhydroxyd in alkoh. Lösung (GERLACH, *A.* **267**, 154). — Krystalle. F: 85—86°. Schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

5(?)-Brom-3-methyl-2-acetyl-thiophen C_7H_7OBrS = $\begin{matrix}HC—C\cdot CH_3\\ \| \quad \|\\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (?). *B.* Durch allmähliches Eintragen von 60 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in eine mit 20 g Acetylchlorid versetzte Lösung von 30 g 2.5(?)-Dibrom-3-methyl-thiophen (S. 38) in 300 g Petroläther (GERLACH, *A.* **267**, 161). — Hellgelbes, fruchtartig riechendes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 5(?)-Brom-thiophen-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 2595).

Oxim $C_7H_8ONBrS = SC_4HBr(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5(?)-Brom-3-methyl-2-acetyl-thiophen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumhydroxyd in alkoh. Lösung (G., *A.* **267**, 162). — Krystalle. F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

6. *5^1-Oxo-2-methyl-5-äthyl-furan* $C_7H_8O_2 = \begin{matrix} HC\!-\!\!-\!CH \\ CH_3\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 5^1-Oxo-2-methyl-5-äthyl-thiophens).

5^1-Oxo-2-methyl-5-äthyl-thiophen, 2-Methyl-5-acetyl-thiophen $C_7H_8OS = \begin{matrix} HC\!-\!\!-\!CH \\ CH_3\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von 2-Methyl-thiophen (S. 37) und Acetylchlorid in Petroläther (DEMUTH, *B.* **19**, 1859). — *Darst.* Man trägt allmählich 70 g Aluminiumchlorid in ein mit der zehnfachen Menge Ligroin verdünntes Gemisch aus 55 g 2-Methyl-thiophen und 50 g Acetylchlorid ein, erwärmt auf dem Wasserbade und gießt dann die Flüssigkeit ab; zu dieser gibt man 10 g Acetylchlorid und dann allmählich noch 30 g Aluminiumchlorid; man zersetzt die abgeschiedenen Massen durch Eis und destilliert das gebildete Keton mit Wasserdampf über (ERNST, *B.* **19**, 3275). — Erstarrt im Kältegemisch zu farblosen Tafeln und schmilzt dann bei 25° (D.). Kp: 232—233° (korr.) (D.).

Oxim $C_7H_9ONS = SC_4H_2(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Methyl-5-acetyl-thiophen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumhydroxyd in alkoh. Lösung (DEMUTH, *B.* **19**, 1860). — Farblose Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 125°.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{14}N_2S = SC_4H_2(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Methyl-5-acetyl-thiophen mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (DEMUTH, *B.* **19**, 1860). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 127—128°.

3 oder 4-Nitro-2-methyl-5-acetyl-thiophen $C_7H_7O_3NS = SC_4H(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2-Methyl-5-acetyl-thiophen unter Kühlung in rauchende Salpetersäure (DEMUTH, *B.* **19**, 1861). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 120—121°.

7. *x.x-Dimethyl-2-formyl-furan, x.x-Dimethyl-furfurol* $C_7H_8O_2 = OC_4H(CH_3)_2\cdot CHO$. *V.* Im Nelkenöl (MASSON, *C. r.* **149**, 796). — Kp: 206—208°. Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd eine Dimethylbrenzschleimsäure vom Schmelzpunkt 129—130° (Syst. No. 2574). Bildet eine leicht lösliche Disulfitverbindung. Wird durch α-Naphthol und Schwefelsäure intensiv violett gefärbt.

4. Oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$.

1. *3-Methyl-x-acetyl-[1.4-pyran]* $C_8H_{10}O_2 = OC_5H_4(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

3-Methyl-x-acetyl-[thio-1.4-pyran], 3-Methyl-x-acetyl-penthiophen $C_8H_{10}OS = SC_5H_4(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-thiopyran (S. 39), gelöst in 10 Tln. Petroläther, mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (KREKELER, *B.* **19**, 3272). — Flüssig. Kp: 233—235°.

Oxim $C_8H_{11}ONS = SC_5H_4(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Man erwärmt 3-Methyl-x-acetyl-[thio-1.4-pyran] mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natriumcarbonat in alkoh. Lösung 12 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad (K., *B.* **19**, 3272). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol), Nadeln (aus Äther). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

2. *4-Oxo-2.3.6-trimethyl-[1.4-pyran], 2.3.6-Trimethyl-pyron-(4)* $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}-O-\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 268. — *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons (Bd. I, S. 808), neben anderen Produkten (COLLIE, STEELE, *Soc.* **77**, 966). — Prismen (aus Petroläther). F: 78°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Benzol. — $2\,C_8H_{10}O_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 269.

3. *2-Oxo-3.4.6- oder 4.5.6-trimethyl-[1.2-pyran], 3.4.6- oder 4.5.6-Trimethyl-pyron-(2), 3.4.6- oder 4.5.6-Trimethyl-cumalin* $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC\cdot C(CH_3):C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}-O-\overset{|}{C}O \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot C(CH_3):CH \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}-O-\overset{|}{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 8 g 4.6-Dimethyl-cumalin (S. 291) mit 45 g Methyljodid und einer Lösung von 14 g Kaliumhydroxyd in 14 ccm Methylalkohol unter Druck (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 849). — Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser). F: 45—46°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 74°.

4. ***2³-Oxo-2-butyl-furan, Furfurylaceton*** $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von Furfurylidenaceton (S. 306) mit Natriumamalgam + Essigsäure (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1320). — Öl von obstartigem Geruch. Kp: 203°; Kp_{21-22}: 101° bis 102°. D_4^{19}: 1,0361.

Verbindung mit Natriumdisulfit $C_8H_{11}O_5SNa = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot SO_3Na$. Blättchen. Löslich in Wasser (H., K., *B.* **32**, 1320).

Furfurylaceton-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{14}H_{15}ON_2Br = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°; leicht löslich in heißem Petroläther, Alkohol und Äther (H., K., *B.* **32**, 1321).

Furfurylaceton-semicarbazon $C_9H_{13}O_2N_3 = OC_4H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Furfurylaceton, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (H., K., *B.* **32**, 1320). — Gelbliche Blättchen. F: 143°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

5. ***2¹-Oxo-2-isobutyl-furan*** $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2-isobutyl-thiophens).

2¹-Oxo-2-isobutyl-thiophen, 2-Isobutyryl-thiophen, Isopropyl-α-thienyl-keton, α-Isobutyrothienon $C_8H_{10}OS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ \| \quad \| \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Thiophen (S. 29) und Isobutyrylchlorid (Bd. II, S. 293) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KREKELER, *B.* **19**, 675). — Flüssig. Kp: 232° (korr.); wird von sehr verd. Kaliumpermanganatlösung in der Kälte zu Thiophen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2574) oxydiert; gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Isobuttersäure und Thiophen-mono- und -disulfonsäure (K., *B.* **19**, 675). Gibt mit Pyroschwefelsäure in der Kälte α-Isobutyrothienon-sulfonsäure (Syst. No. 2632) (K., *B.* **19**, 2627).

Oxim $C_8H_{11}ONS = SC_4H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt α-Isobutyrothienon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in Alkohol unter Rückfluß 12 Stdn. auf dem Wasserbad (K., *B.* **19**, 675). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 107—108°.

6. ***2¹-Oxo-2.3-diäthyl-furan*** $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_2H_5 \\ \| \quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2.3-diäthyl-thiophens).

2¹-Oxo-2.3-diäthyl-thiophen, 3-Äthyl-2-acetyl-thiophen $C_8H_{10}OS = \begin{matrix} HC\text{—}C\cdot C_2H_5 \\ \| \quad \| \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Äthyl-thiophen (S. 40) und Acetylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (GERLACH, *A.* **267**, 152, 170). — Öl von fruchtartigem Geruch. Kp: 227°.

Oxim $C_8H_{11}ONS = SC_4H_2(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Man kocht 1,5 g 3-Äthyl-2-acetyl-thiophen mit 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g Natriumhydroxyd in 20 g Alkohol 10 Stdn. (G., *A.* **267**, 152). — Säulen (aus Alkohol). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol.

7. ***2¹-Oxo-2.5-diäthyl-furan*** $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ \| \quad \| \\ C_2H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2.5-diäthyl-thiophens).

2¹-Oxo-2.5-diäthyl-thiophen, 5-Äthyl-2-acetyl-thiophen $C_8H_{10}OS = \begin{matrix} HC\text{—}CH \\ \| \quad \| \\ C_2H_5\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Äthyl-thiophen (S. 39) und Acetylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (SCHLEICHER, *B.* **18**, 3021; **19**, 660). — Fruchtartig riechendes Öl. Kp: 248—250° (korr.); D^{20}: 1,0959 (SCH., *B.* **19**, 660). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2595) (SCH., *B.* **18**, 3022). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Essigsäure und Äthylthiophen-mono- und -disulfonsäure; beim Behandeln mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bei 0° entsteht Äthylacetylthiophensulfonsäure (SCH., *B.* **19**, 661).

Oxim $C_8H_{11}ONS = SC_4H_2(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Man kocht 0,75 g 5-Äthyl-2-acetyl-thiophen mit 0,7 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,4 g Natriumhydroxyd in Alkohol ca. 18 Stdn. (SCH., *B.* **18**, 3021). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 110°, erweicht aber schon einige Grad vorher.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{16}N_2S = SC_4H_2(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 g 5-Äthyl-2-acetyl-thiophen und einer wäßr. Lösung von 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat auf dem Wasserbad (SCH., *B.* **19**, 661). — Krystalle (aus absol. Äther), gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 68°.

3 oder 4-Nitro-5-äthyl-2-acetyl-thiophen $C_8H_9O_3NS = SC_4H(NO_2)(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 5-Äthyl-2-acetyl-thiophen in abgekühlte rauchende Salpetersäure (SCH., *B.* **18**, 3021). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 71°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Äther.

8. ***Dimethyl-acetyl-furan*** $C_8H_{10}O_2 = OC_4H(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$ (systematische Stammverbindung des nachfolgenden Dimethyl-acetyl-thiophens).

Dimethyl-acetyl-thiophen, Acetyl-thioxen $C_8H_{10}OS = SC_4H(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man trägt allmählich Aluminiumchlorid in ein Gemisch aus 5 g Steinkohlenteerthioxen (vgl. S. 41), 100 g Ligroin und 3,5 g Acetylchlorid ein und erwärmt nach jedem Zusatz von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade; man gießt das Produkt in Wasser und destilliert, wobei mit dem Wasserdampf erst das Ligroin und dann das Acetyl-thioxen übergeht (MESSINGER, *B.* **18**, 2301). — Flüssig. Kp: 223—224°. D_{17}^{17}: 1,0910. Gibt, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine rote Färbung. Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung eine Thiophentricarbonsäure.

Oxim $C_8H_{11}ONS = SC_4H(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Man erwärmt Acetyl-thioxen, in Alkohol gelöst, mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat unter Rückfluß mehrere Stunden auf dem Wasserbad (MESSINGER, *B.* **18**, 2302). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65°.

Brom-dimethyl-acetyl-thiophen, Brom-acetyl-thioxen $C_8H_9OBrS = SC_4Br(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man trägt allmählich unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom, in Wasser gelöst, in die Lösung von Acetyl-thioxen in Schwefelkohlenstoff ein (KEISER, *B.* **28**, 1805). — Flitter (aus verd. Alkohol). F: 78°.

9. ***3¹-Oxo-2.5-dimethyl-3-äthyl-furan, 2.5-Dimethyl-3-acetyl-furan*** $C_8H_{10}O_2 = \begin{array}{c} HC\text{—}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Man erhitzt 75 g Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601), 15 g Zinkchlorid, 300 g Essigsäureanhydrid und 30 g wasserfreies Natriumacetat 8—9 Stdn. im Autoklaven auf 200—205°, verjagt das überschüssige Essigsäureanhydrid und die entstandene Essigsäure durch Destillation bei vermindertem Druck und destilliert den Rückstand im Dampfstrome (MAGNANINI, BENTIVOGLIO, *G.* **24** I, 435). — Flüssig. Kp_{760}: 193° bis 196°. Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak (D: 0,905) auf 110—115° entsteht 2.5-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol (Syst. No. 3181).

Oxim $C_8H_{11}O_2N = OC_4H(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Man erhitzt 3 g 2.5-Dimethyl-3-acetyl-furan mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g trocknem Natriumcarbonat in 23 g Alkohol und 15 g Wasser im geschlossenen Rohr 3—4 Stdn. auf 150° (MA., B., *G.* **24** I, 436). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 78°.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{16}ON_2 = OC_4H(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 1 g Dehydrodiacetyllävulinsäure [2.5-Dimethyl-4-acetyl-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619)] mit 1,5 g Phenylhydrazin, 2 g Eisessig und 10 g Wasser im geschlossenen Rohr 3—4 Stdn. auf 150—160° (MAGNANINI, SCHEIDT, *G.* **22** I, 443). Man erhitzt 1 g Phenylhydrazon der Dehydrodiacetyllävulinsäure mit 25 g Wasser 3—4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 150° bis 160° (M., SCH., *G.* **22** I, 441). — Schwefelgelbe Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (LA VALLE, *G.* **22** I, 443; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 650). F: 137° (M., SCH.).

2.5-Dimethyl-3-acetyl-thiophen $C_8H_{10}OS = \begin{array}{c} HC\text{—}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemisch aus 2.5-Dimethyl-thiophen (S. 41), Ligroin und Acetylchlorid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis (RUFFI, *B.* **20**, 1750). — Kp: 224°. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung [2.5-Dimethyl-thienyl-(3)]-glyoxylsäure (Syst. No. 2619), neben geringer Menge einer in Nadeln vom Schmelzpunkt 106° krystallisierenden Säure.

10. ***5¹ oder 3¹-Oxo-2.4-dimethyl-5 oder 3-äthyl-furan*** $C_8H_{10}O_2 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{—}CH \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{—}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ (systematische Stammverbindung des 5¹ oder 3¹-Oxo-2.4-dimethyl-5 oder 3-äthyl-thiophens).

5¹ oder 3¹-Oxo-2.4-dimethyl-5 oder 3-äthyl-thiophen, 2.4-Dimethyl-5 oder 3-acetyl-thiophen $C_8H_{10}OS = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{—}CH \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CH_3\cdot C\text{—}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Man

tröpfelt ein Gemisch aus 6 g 2.4-Dimethyl-thiophen (S. 41), 6 g Acetylchlorid und 15 g Petroläther auf ein Gemisch aus 8 g Aluminiumchlorid und 20 g Petroläther und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade (ZELINSKY, *B.* 20, 2019). — Flüssig. Kp: 226—228°. Gibt, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine rote Färbung.

Oxim $C_8H_{11}ONS = SC_4H(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Man erwärmt das 2.4-Dimethyl-5 oder 3-acetyl-thiophen, in wenig Alkohol gelöst, mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat unter Rückfluß einige Stunden auf dem Wasserbade (Z., *B.* 20, 2020). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei etwa 70°, erweicht aber schon vorher.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{16}N_2S = SC_4H(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5 oder 3-acetyl-thiophen, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in Wasser (Z., *B.* 20, 2020). — Hellgelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 70°.

11. ***Lacton der 2-Methyl-cyclohexen-(2)-ol-(5)-carbonsäure-(1), Lacton der 5-Oxy-Δ²-tetrahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 215) mit Natrium und Alkohol entsteht neben anderen Verbindungen 5-Oxy-Δ²-tetrahydro-o toluylsäure (Bd. X, S. 30); diese geht bei einwöchigem Stehen in das Lacton über (BAUDISCH, HIBBERT, PERKIN, *Soc.* 95, 1881). — Prismen (aus Petroläther und wenig Benzol). F: 44°. Kp_{100}: 178—180°; Kp_{10}: 128°. Leicht löslich in Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, ziemlich schwer in Petroläther. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure 2.5-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 17).

$$H_2C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH\text{---}CH_2\end{matrix}>CH \quad \begin{matrix}|&&|\\O&\text{———}&CO\end{matrix}$$

5. Oxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$.

1. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-3-äthyl-[1.4-pyran], 2.6-Dimethyl-3-äthyl-pyron-(4)*** $C_9H_{12}O_2 = \begin{matrix}HC \cdot CO \cdot C \cdot C_2H_5\\ CH_3 \cdot \overset{\|}{C}\text{—}O\text{—}\overset{\|}{C} \cdot CH_3\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 268. — *B.* Aus der trocknen Dinatriumverbindung des Diacetylacetons (Bd. I, S. 808) in absol. Alkohol mit Äthyljodid, neben anderen Produkten (BAIN, *Soc.* 89, 1230). Beim Kochen von 4-Oxo-2-methyl-3-äthyl-6-methylen-[1.4-pyran]-dihydrid-(5.6) (s. u.) mit konz. Salzsäure (B., *Soc.* 89, 1231). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 58°. Kp: 245—247°; Kp_{35}: 155—160°. — Salze. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 269. — $2C_9H_{12}O_2 + HCl + 2H_2O$. — Pikrat. Orangegelber Niederschlag. — $2C_9H_{12}O_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser).

2. ***4-Oxo-2-methyl-3-äthyl-6-methylen-[1.4-pyran]-dihydrid-(5.6)*** $C_9H_{12}O_2 = \begin{matrix}H_2C \cdot CO \cdot C \cdot C_2H_5\\ CH_2:\overset{|}{C}\text{—}O\text{—}\overset{\|}{C} \cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man erwärmt auf dem Wasserbad 24 g 2.6-Dimethyl-pyron-(4) (S. 291) in Alkohol zuerst mehrere Stunden mit einer Lösung von 9 g Natrium in 150 ccm absol. Alkohol, dann 6 Stdn. mit 65 g Äthyljodid (BAIN, *Soc.* 89, 1227). Aus der Dinatriumverbindung des Diacetylacetons (Bd. I, S. 808) in absol. Alkohol mit Äthyljodid, neben anderen Produkten (B., *Soc.* 89, 1230). — Gelbe Krystalle. F: 66—67°. Kp: 289°; Kp_{35}: 190°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäurelösung Ameisensäure. Gibt beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd, Alkohol und Chloroform eine tiefrote Lösung, die beim Verdünnen eine grüne Fluorescenz annimmt. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.6-Dimethyl-3-äthyl-pyron-(4) (S. 299).

3. ***4-Oxo-2.3.5.6-tetramethyl-[1.4-pyran], 2.3.5.6-Tetramethyl-pyron-(4)*** $C_9H_{12}O_2 = \begin{matrix}CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot CH_3\\ CH_3 \cdot \overset{\|}{C}\text{—}O\text{—}\overset{\|}{C} \cdot CH_3\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 268. — *B.* Aus Dimethyldiacetylaceton (Bd. I, S. 809) beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge (COLLIE, STEELE, *Soc.* 77, 964). — Krystalle mit 1 H_2O, die bei 63—64° schmelzen; krystallisiert aus Petroläther wasserfrei in durchsichtigen Platten vom Schmelzpunkt 92°; Kp: 245° (C., ST., *Soc.* 77, 964). Leicht löslich in Wasser (C., ST., *Soc.* 77, 965). Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* 95, 146, 148. Leicht löslich in Salzsäure (C., ST., *Soc.* 77, 965). Ist annähernd so basisch wie Harnstoff (WALKER, *B.* 34, 4116). — Salze. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 269. — $2C_9H_{12}O_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln, die an der Luft oder bei Wasserzusatz ihre Säure verlieren (C., ST., *Soc.* 77, 965). Ist bei 35° in $^1/_{10}$ n-Lösung zu 90% hydrolysiert (WAL.). — Hydrojodid. Nadeln (C., ST., *Soc.* 77,

965). — $2 C_9H_{12}O_2 + HI + 2I$. *B.* Man fügt eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Tetramethylpyron in Eisessig (C., St., *Soc.* 77, 1116). Olivbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 126—128°. — Wird durch Wasser zersetzt. — $2 C_9H_{12}O_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (C., St., *Soc.* 77, 965).

4. ***2¹-Oxo-2-äthyl-5-propyl-furan*** $C_9H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{HC\!-\!-\!CH}{\overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}}\cdot CO\cdot CH_3$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2-äthyl-5-propyl-thiophens).

2¹-Oxo-2-äthyl-5-propyl-thiophen, 5-Propyl-2-acetyl-thiophen $C_9H_{12}OS$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{HC\!-\!-\!CH}{\overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man trägt innerhalb ¼ Stde. 10 g Aluminiumchlorid in ein Gemisch aus 6 g 2-Propyl-thiophen (S. 42), 4,5 g Acetylchlorid und 60 g Ligroin ein; man erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, gießt dann das Ligroin ab, zerlegt den Rückstand durch Eis und destilliert im Dampfstrome (Ruffi, *B.* 20, 1744). — Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. Kp: 255°. — Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu [5-Propyl-thienyl-(2)]-glyoxylsäure (Syst. No. 2619) oxydiert.

Oxim $C_9H_{13}ONS = SC_4H_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Man erhitzt 0,7 g salzsaures Hydroxylamin, 0,4 g Natriumhydroxyd und 0,7 g 5-Propyl-2-acetyl-thiophen in Alkohol einen Tag am Rückflußkühler (R., *B.* 20, 1744). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei 55°, erweicht aber schon vorher.

Phenylhydrazon $C_{15}H_{18}N_2S = SC_4H_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt 0,7 g 5-Propyl-2-acetyl-thiophen, 0,7 g salzsaures Phenylhydrazin und 0,5 g Natriumacetat mit 3 ccm Wasser kurze Zeit im Wasserbade (R., *B.* 20, 1744). — Krystalle (aus Äther). F: 60°.

5. ***2¹-Oxo-2-äthyl-3 oder 4-isopropyl-furan*** $C_9H_{12}O_2$ = $\begin{array}{l}HC\!-\!-\!C\cdot CH(CH_3)_2\\ \overset{\|}{HC}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$ oder $\begin{array}{l}(CH_3)_2CH\cdot C\!-\!-\!CH\\ \overset{\|}{HC}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2-äthyl-3 oder 4-isopropyl-thiophens).

2¹-Oxo-2-äthyl-3 oder 4-isopropyl-thiophen, 3 oder 4-Isopropyl-2-acetyl-thiophen $C_9H_{12}OS$ = $\begin{array}{l}HC\!-\!-\!C\cdot CH(CH_3)_2\\ \overset{\|}{HC}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$ oder $\begin{array}{l}(CH_3)_2CH\cdot C\!-\!-\!CH\\ \overset{\|}{HC}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. Zur Konstitution vgl. Scheibler, Schmidt, *B.* 54 [1921], 151. — *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 10 g 3-Isopropyl-thiophen (S. 43), 100 g Petroläther und 10 g Acetylchlorid allmählich mit 30 g Aluminiumchlorid, erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung, gießt den Petroläther ab und zersetzt den Rückstand durch vorsichtige Zugabe von Eis (A. Thiele, *A.* 267, 134). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp: 237°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig.

6. ***Lacton der 1-Methoäthyl-2-[äthenylol-(2¹)]-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Semmler, *B.* 40, 5022. — *B.* Man oxydiert Umbellulon (Bd. VII, S. 159) mit kalter Kaliumpermanganatlösung, säuert mit Schwefelsäure an und destilliert die isolierten Säuren im Vakuum (Lees, *Soc.* 85, 645; Tutin, *Soc.* 89, 1110). Aus Umbellulonsäure (Bd. X, S. 617) durch Destillation unter 50 mm Druck (Tu., *Soc.* 89, 1113). — Fast farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 217—221° (L.). Kp: 217—220°; Kp_{20}: 129—133°; Kp_{15}: 99—100°; D_4^{20}: 1,0197; $[\alpha]_D$: —210,58° (Tu., *Soc.* 89, 1111). — Entfärbt Brom (Tu.). Liefert bei der Oxydation mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung Umbellularsäure (Bd. IX, S. 738) (Tu., *Soc.* 89, 1115). Gibt beim Erwärmen mit konz. Barytwasser (L.) oder beim kurzen Kochen mit alkoh. Kalilauge (Tu., *Soc.* 89, 1111) die Salze der Umbellulonsäure.

$$\begin{array}{l}CH_2{:}C\!-\!O\!-\!CO\\ HC\!-\!-\!-\!C\cdot CH(CH_3)_2\\ \quad\diagdown CH_2\diagup\end{array}$$

6. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-3-propyl-[1.4-pyran] (?), 2.6-Dimethyl-3-propyl-pyron-(4) (?)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = $\begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\!-\!O\!-\!\overset{\|}{C}\cdot CH_3\end{array}$ (?). *B.* Aus der trocknen Dinatriumverbindung des Diacetylacetons (Bd. I, S. 808) und Propyljodid in siedendem absolutem Alkohol, neben anderen Produkten (Bain, *Soc.* 89, 1234). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 98—101°.

2. *4-Oxo-2-methyl-3-propyl-6-methylen-[1.4-pyran]-dihydrid-(5.6) (?)* $C_{10}H_{14}O_2$ = $H_2C\cdot CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ / $CH_2:C—O—C\cdot CH_3$ (?). *B.* Entsteht in geringer Menge beim Kochen der trocknen Dinatriumverbindung des Diacetylacetons mit Propyljodid in absol. Alkohol (BAIN, *Soc.* 89, 1234). — Langsam erstarrendes Öl. Kp_{25}: 205°; siedet bei Atmosphärendruck über 300° unter geringer Zersetzung.

3. *5 - Oxo - 2.2 - diallyl - furantetrahydrid, γ.γ - Diallyl - butyrolacton* $C_{10}H_{14}O_2$ = $H_2C——CH_2$ / $OC\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Entsteht neben γ-Oxy-γ.γ-diallyl-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 391) aus Bernsteinsäurediäthylester (Bd. II, S. 609) und 4 Mol.-Gew. Allyljodid in Äther bei Gegenwart von Zink (KASANSKI, Ж. 35, 1180; *C.* 1904 I, 1330; *J. pr.* [2] 71, 249). — Flüssigkeit. Kp: 266—267° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure in Butyrolacton-γ.γ-diessigsäure (Syst. No. 2621) überführen. Beim Sättigen mit Jodwasserstoff in der Kälte wird γ-Jod-γ.γ-diallyl-buttersäure (Bd. II, S. 492) gebildet. Mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhält man γ.γ-Bis-[β.γ-dibrom-propyl]-butyrolacton (S. 247). Bei der Einw. von Alkalien und Erdalkalien entstehen die Salze der γ-Oxy-γ.γ-diallyl-buttersäure.

4. *2¹ - Oxo - 2 - propyl - 3 oder 4 - isopropyl - furan* $C_{10}H_{14}O_2$ = $HC——C\cdot CH(CH_3)_2$ / $HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5$ oder $(CH_3)_2CH\cdot C——CH$ / $HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2-propyl-3 oder 4-isopropyl-thiophens).

2¹-Oxo-2-propyl-3 oder 4-isopropyl-thiophen, 3 oder 4-Isopropyl-2-propionyl-thiophen $C_{10}H_{14}OS$ = $HC——C\cdot CH(CH_3)_2$ / $HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5$ oder $(CH_3)_2CH\cdot C——CH$ / $HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt zu einer Mischung von 10 g 3-Isopropyl-thiophen (S. 43), 50 g Petroläther und 8 g Propionylchlorid allmählich 15 g Aluminiumchlorid (A. THIELE, *A.* 267, 136). — Öl. Kp_{744}: 251°. Kaliumpermanganat oxydiert in alkal. Lösung zu [3- oder 4-Isopropyl-thienyl-(2)]-glyoxylsäure (Syst. No. 2619).

5. *3¹-Oxo-2.3.5-triäthyl-furan* $C_{10}H_{14}O_2$ = $HC——C\cdot CO\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_2H_5$ (systematische Stammverbindung des 3¹-Oxo-2.3.5-triäthyl-thiophens).

3¹-Oxo-2.3.5-triäthyl-thiophen, 2.5-Diäthyl-3-acetyl-thiophen $C_{10}H_{14}OS$ = $HC——C\cdot CO\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_2H_5$. *B.* Man tröpfelt die Lösung von 1 g 2.5-Diäthyl-thiophen (S. 44) und 0,6 g Acetylchlorid in 5 g Petroläther in ein Gemisch aus 2 g Aluminiumchlorid und 30 g Petroläther (MUHLERT, *B.* 19, 635). — Flüssig. Siedet gegen 250°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Oxim $C_{10}H_{15}ONS = SC_4H(C_2H_5)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2.5-Diäthyl-3-acetyl-thiophen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd (MUHLERT, *B.* 19, 635). — Gelbliches Öl. Destilliert ziemlich unzersetzt.

6. ***Lacton der 2-Oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentyliden-essigsäure, Campholenolacton*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Brom-dihydro-β-campholenolacton (S. 262) mit Alkalicarbonatlösung (BÉHAL, *Bl.* [3] 27, 404). Aus Nitro-dihydro-β-campholenolacton (S. 263) beim Behandeln der Suspension in gesättigter Kaliumdicarbonatlösung mit Wasserdampf (BÉ., BLAISE, *C. r.* 121, 258; *Bl.* [3] 15, 28; TIEMANN, *B.* 30, 417). Aus Campholenoxydsäure (Syst. No. 2573) bei der trocknen Destillation oder durch Erhitzen mit Säuren (T., *B.* 30, 416). Durch Einw. von salpetriger Säure auf Amino-dihydro-β-campholenolacton (Syst. No. 2643) (T.). — Krystalle von cumarinähnlichem Geruch (T.). F: 32° (BÉ., *Bl.* [3] 27, 405), 32—34° (T.). Kp_{28}: 160—161°; leicht löslich in organischen Mitteln (T.). — Spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Kohlendioxyd ab unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} (Bd. V, S. 123, Nr. 16) (BÉ., *Bl.* [3] 27, 409). Läßt sich durch Behandlung in eiskalter wäßriger Suspension mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat und Einleiten von Kohlendioxyd in die farblos gewordene

$H_2C——CH_2$ / $(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)$ >C:CH / O————CO

Lösung in das Lacton der 1.1.2-Trimethyl-cyclopentandiol-(2.3)-glykolsäure-(3) (Syst. No. 2528) überführen (Bé., *Bl.* [3] **27**, 405). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Campholandiol (Bd. VI, S. 750) (Bé., *C. r.* **138**, 281; *Bl.* [3] **31**, 184). Addiert Brom in Benzol unter Bildung des Campholenolacton-dibromids (S. 263) (Bé., *Bl.* [3] **27**, 405). Geht bei Behandlung mit warmer Kalilauge in Campholenoxydsäure über (T.). Liefert bei 60-stdg. Digerieren mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 110° das Amid der Campholenoxydsäure (Bé., *Bl.* [3] **27**, 409).

7. ***Lacton der 1-Methyl-3-methoäthylol-(3¹)-cyclopenten-(5)-carbonsäure-(2), Carvenolid*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel[1]).

$(CH_3)_2C$———O
H_2C——CH>CH·CO
HC:C(CH_3)

a) Linksdrehende Form, Dl-Carvenolid. *B.* Man führt das Tribromtetrahydrocarvon aus d-Carvon durch Behandlung mit Ammoniak in amylalkoholischer Lösung in das Aminoketon $C_{10}H_{15}ON$ (Bd. VII, S. 37) über, destilliert nach 2-stdg. Stehen mit Wasserdampf und rektifiziert das nach dem Amylalkohol übergehende Öl im Vakuum (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 249). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 41—42°. $[\alpha]_D^{15}$: —138,5° (in Äther, p = 6,7). — Liefert mit Brom in Eisessig [Dl-Carvenolid]-dibromid (S. 263). Sehr beständig gegen wäßr. Alkali. Durch längeres Kochen mit einem großen Überschuß von methylalkoholischem Natriummethylat erhält man d-Carvenolsäure (Bd. X, S. 31).

b) Rechtsdrehende Form, Ld-Carvenolid. *B.* Analog der linksdrehenden Form aus dem Tribromtetrahydrocarvon aus l-Carvon (W., O., *A.* **305**, 250). — F: 41—42°. $[\alpha]_D^{11}$: +143,3° (in Äther, p = 6,4). — Liefert mit Brom in Eisessig [Ld-Carvenolid]-dibromid (S. 263) (W., O.).

c) Inakt. Form, dl-Carvenolid. *B.* Aus dem inakt. Tribromtetrahydrocarvon (Bd. VII, S. 37) analog den akt. Formen (W., *A.* **286**, 125). Durch Mischen gleicher Mengen der akt. Formen (W., O., *A.* **305**, 250). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72° (W., O.). Kp_{10}: 123° (W.). — Liefert mit Brom in Eisessig dl-Carvenolid-dibromid (S. 264) (W.; W., O.).

8. ***Lacton der 1-Methyl-3-methoäthylol-(3¹)-cyclopenten-(2 oder 3)-carbonsäure-(2). Pulegenolid*** $C_{10}H_{14}O_2$, Formel I oder II[2]). *B.* Man behandelt eine kalte konzentrierte wäßrige Lösung von 10 g Pulegensäure (Bd. IX, S. 68) und 4 g Kaliumhydroxyd mit Kaliumhypobromitlösung, hergestellt aus 12 ccm Brom, 28 g Kaliumhydroxyd und 400 ccm Wasser, kocht das ölig abgeschiedene bromhaltige Lacton ca. 3/4 Stdn.

I. $H_2C·CH_2$>C·C(CH_3)$_2$; $CH_3·HC$——C//; OC——O

II. $H_2C·CH_2$>C·C(CH_3)$_2$; $CH_3·HC·CH$/; OC——O

mit überschüssiger methylalkoholischer Natriummethylatlösung, destilliert den Methylalkohol mit Wasserdampf ab, säuert den Rückstand an, äthert aus und destilliert den Extrakt im Vakuum (WALLACH, *A.* **300**, 262). Aus dem Lacton der Dioxydihydropulegensäure (Syst. No. 2507) durch folgeweise Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Natriummethylat, Ansäuern und Vakuumdestillation (W., *A.* **300**, 265). — Krystalle (aus Äther oder Alkohol). F: 44—45°; Kp: 265—268°; Kp_{15}: 128—131° (W., *A.* **300**, 262). — Gibt bei längerem Erwärmen mit Kalilauge Pulegenolsäure (Bd. X, S. 31) (W., *A.* **300**, 263).

9. ***Lacton der 1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(7)-carbonsäure-(2) (?)*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Neben dem Formiat des akt. Santenols (Bd. VI, S. 53) beim Kochen von Teresantalsäure (Bd. IX, S. 87) mit konz. Ameisensäure (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4466, 4469). — F: 190°. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht neben 1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(7)-carbonsäure-(2) (?) (Bd. X, S. 32, Nr. 6) das 1.7-Dimethyl-2-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(7)(?) (Bd. VI, S. 754, Nr. 12). Beim Schütteln mit alkoh. Kalilauge entsteht 1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(7)-carbonsäure-(2)(?).

H_2C———C(CH_3)—CH
$CH_3·C·O—CO$ (?)
H_2C———CH———CH_2

[1]) Formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von WALLACH, *A.* **381**, 71; **392**, 49 sowie einer Privatmitteilung von WALLACH.

[2]) Formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von WALLACH, *A.* **381**, 74; **392**, 49.

10. ***Lacton der 1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(7) (?), Oxydihydroteresantalsäurelacton,*** „Teresantalsäurelacton" $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Man schüttelt fein gepulverte Hydrochlorteresantalsäure (Bd. IX, S. 75) mit verd. Natronlauge, wobei sie sofort in Lösung geht; nach sehr kurzer Zeit scheidet sich das Lacton ab; die Lauge enthält etwas Oxyhydroditeresantalsäure (s. u.) (Müller, *Ar.* **238**, 376). — Riecht borneolartig. F: 103° (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol neben 1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(7) (?) (Bd. X, S. 32, Nr. 7) das 1.7-Dimethyl-7-methylol-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)(?) (Bd. VI, S. 755, Nr. 14) (Semmler, Bartelt, *B.* **40**, 4470).

H₂C—C(CH₃)—CH | CH₃·C·CO—O | (?) H₂C—CH—CH₂

Oxyhydroditeresantalsäure $C_{20}H_{30}O_5 = C_{18}H_{28}O(CO_2H)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 143—144° (Müller, *Ar.* **238**, 377). — $Ag_2C_{20}H_{28}O_5$.

7. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***4-Oxo-3.5-dimethyl-2.6-diäthyl-[1.4-pyran], 3.5-Dimethyl-2.6-diäthyl-pyron-(4)*** $C_{11}H_{16}O_2$ = $\frac{CH_3\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CH_3}{C_2H_5\cdot C—O—C\cdot C_2H_5}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen der Dinatriumverbindung des Diacetylacetons (Bd. I, S. 808) mit Äthyljodid in absol. Alkohol (Bain, *Soc.* **89**, 1232). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. Kp: 275° bis 278°; Kp_{35}: 185—190°. — $2C_{11}H_{16}O_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich unbeständig.

2. ***2¹-Oxo-2-n-heptyl-furan*** $C_{11}H_{16}O_2$ = $\frac{HC—CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3}$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2-n-heptyl-thiophens).

2¹-Oxo-2-n-heptyl-thiophen, 2-Önanthoyl-thiophen, n-Hexyl-α-thienyl-keton, α-Önanthothienon $C_{11}H_{16}OS$ = $\frac{HC—CH}{HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3}$. *B.* Beim Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemisch aus 6 g Thiophen (S. 29), 11,5 g Önanthsäurechlorid (Bd. II, S. 340) und 60 g Petroläther (Schleicher, *B.* **19**, 664). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp: 304° (korr.). — Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Capronsäure und Thiophen-carbonsäure-(2) oxydiert. Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Önanthsäure und eine Thiophensulfonsäure, deren Chlorid bei 43—44° schmilzt.

Oxim $C_{11}H_{17}ONS = SC_4H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stdg. Kochen von 2 g n-Hexyl-α-thienyl-keton, 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,6 g Natriumhydroxyd in alkoh. Lösung (Schleicher, *B.* **19**, 665). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 49°.

3. ***Lacton der p-Menthen-(3)-ol-(3)-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Menthon-carbonsäure-(8) (Bd. X, S. 625) beim Kochen mit Acetylchlorid (Clarke, Lapworth, *Soc.* **89**, 1876). — Krystalle. F: 17,5—18°. Kp: 245—247°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: +73,6° (in absol. Alkohol, 0,2500 g zu 25,2 ccm gelöst). — Liefert beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak das entsprechende Lactam (Syst. No. 3181).

CH₃·HC<(CH₂·CH₂)(CH₂—C)>C·C(CH₃)₂ | O—CO

4. ***Lacton der 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(7)*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(7), Bd. X, S. 36. — Krystalle (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 183°; Kp_{12}: 145—147°; leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser; aus der wäßr. Lösung durch Kaliumcarbonat aussalzbar (Bredt, Sandkuhl, *A.* **366**, 54). — Wird durch Salpetersäure (D: 1,27) zum Lacton der 2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-dicarbonsäure-(3.7) (Syst. No. 2619) oxydiert (Br., S.).

H₂C·CH—C(CH₃)₂ | CH·CO·O | H₂C·CH—C·CH₃

8. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$.

1. ***5-Oxo-3.4-dimethyl-2.2-diallyl-furantetrahydrid, α.β-Dimethyl-γ.γ-diallyl-butyrolacton*** $C_{12}H_{18}O_2$ = $\frac{CH_3\cdot HC—CH\cdot CH_3}{OC\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2}$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Allyljodid und α-Brom-propionsäure-

äthylester (Bd. II, S. 255) in Äther, Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (A. REFORMATSKI, *B.* 41, 4094, 4096; *C.* 1909 I, 736). — Kp_{15}: 155—160°.

2. ***Lacton der [3-Oxy-p-menthen-(3)-yl-(8)]-essigsäure***, Lacton der Enolform der Pulegon-Essigsäure $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Dilacton der [3.3-Dioxy-p-menthyl-(8)]-malonsäure(?) (Bd. X, S. 851) durch wiederholte Destillation oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, MAY, KÖNIG, *A.* 345, 188). — Prismen (aus Alkohol). F: 46°. Hält sich in geschlossenen Röhren in geschmolzenem Zustande monatelang flüssig. Mit Wasserdampf flüchtig. Kp_{18}: 165—167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform. Wenig löslich in verd. Natronlauge. $[\alpha]_D^{20}$: +71,13° (in 96%igem Alkohol; c = 7,6). — Läßt sich durch Behandlung mit Natrium und Alkohol und Ansäuern des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure in die hochschmelzende Form des Lactons der [3-Oxy-p-menthyl-(8)]-essigsäure (S. 268) überführen. Mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak entsteht das entsprechende Lactam (Syst. No. 3181).

$CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2—C}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2$ (O—CO ring)

3. ***Lacton der [2-Pentylol-(2¹)]-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1), Lacton der Sedanolsäure, Sedanolid*** $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *V.* Im Sellerieöl, dessen riechendes Prinzip dieses Lacton ist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 30, 497). — *Darst.* Durch Destillation von Sedanolsäure (Bd. X, S. 36) (C., S., *B.* 30, 499). — Farbloses, dickes Öl von ausgesprochenem Selleriegeruch. Kp_{17}: 185° (C., S., *B.* 30, 499). $D^{24,5}$: 1,0383; $n_\alpha^{24,5}$: 1,4892; $n_D^{24,5}$: 1,4923; $n_\beta^{24,5}$: 1,5000; $[\alpha]_D^{24,5}$: —23,66° (NASINI, *G.* 28 I, 478). — Einw. von Cyankalium: C., S., *B.* 30, 1432; *G.* 28 I, 479.

$H_2C<^{CH_2\cdot CH}_{CH_2\cdot CH}>C\cdot CH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ (OC——O)

4. ***Lacton*** $C_{12}H_{18}O_2$. *B.* Aus Tricycloeksantalsäure (Bd. IX, S. 90) beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure, ferner durch ½-stdg. Behandeln mit kalter 50%iger Schwefelsäure oder 10 Minuten langes Behandeln mit konz. Schwefelsäure (SEMMLER, BODE, *B.* 40, 1142), auch mit konz. Ameisensäure (SEMMLER, *B.* 41, 1491). — F: 98—100° (S.), 102° (S., B.). Kp_{10}: 153—154° (S., B.). — Beständig gegen Natrium und Alkohol (S.).

9. 5¹-Oxo-2-äthyl-5-n-heptyl-furan $C_{13}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot \overset{HC—CH}{C\cdot O\cdot C}\cdot C_2H_5$

(systematische Stammverbindung des 5¹-Oxo-2-äthyl-5-n-heptyl-thiophens).

5¹-Oxo-2-äthyl-5-n-heptyl-thiophen, 2-Äthyl-5-önanthoyl-thiophen $C_{13}H_{20}OS$ = $CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot \overset{HC—CH}{C\cdot S\cdot C}\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 7 g 2-Äthyl-thiophen (S. 39) und 9,3 g Önanthsäurechlorid (Bd. II, S. 340) mit Aluminiumchlorid in Petroläther (SCHLEICHER, *B.* 19, 668). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp: 329—330° (korr.). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu Capronsäure und Thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2595) oxydiert. Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Önanthsäure und nicht näher untersuchte Äthylthiophensulfonsäuren.

Oxim $C_{13}H_{21}ONS = C_6H_{13}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_2S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 2-Äthyl-5-önanthoyl-thiophen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in Alkohol (SCH., *B.* 19, 668). — Krystalle. F: 38—39°.

10. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{22}O_2$.

1. ***2¹-Oxo-2-äthyl-5-n-octyl-furan*** $C_{14}H_{22}O_2$ = $CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot \overset{HC—CH}{C\cdot O\cdot C}\cdot CO\cdot CH_3$ (systematische Stammverbindung des 2¹-Oxo-2-äthyl-5-n-octyl-thiophens).

2¹-Oxo-2-äthyl-5-n-octyl-thiophen, 5-n-Octyl-2-acetyl-thiophen $C_{14}H_{22}OS$ = $CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot \overset{HC—CH}{C\cdot S\cdot C}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf 10 g 2-n-Octyl-thiophen (S. 46) und 5 g Acetylchlorid in Ligroin (v. SCHWEINITZ, *B.* 19, 645). — Obstartig riechendes Öl. Kp: 350—355°.

2. *5-Oxo-3.3.4.4-tetramethyl-2.2-diallyl-furantetrahydrid, α.α.β.β-Tetramethyl-γ.γ-diallyl-butyrolacton* $C_{14}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2C$—$C(CH_3)_2$ / $OC\cdot O\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von α-Brom-isobuttersäure-äthylester (Bd. II, S. 296) und Allyljodid in Äther, Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkali und Ansäuern der Lösung mit verd. Schwefelsäure (A. REFORMATSKI, *B.* **41**, 4099, 4100; *C.* **1909** I, 736). — Dickes dunkelbraunes Öl. Kp_{15}: 195—196°.

11. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{24}O_2$.

1. *Tetrahydroalantolacton* $C_{15}H_{24}O_2$ [1]).

Dihydroalantolacton-hydrochlorid $C_{15}H_{23}O_2Cl$ [1]). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Suspension von Dihydroalantolacton (S. 308) (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 375). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge Dihydroalantolacton.

Alantolacton-bis-hydrochlorid $C_{15}H_{22}O_2Cl_2$ [1]). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung des Alantolactons (S. 327) oder der Alantolsäure (Bd. X, S. 287) (B., P., *A.* **285**, 368). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 127—134° unter Zersetzung. — Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 160° oder leichter durch Kochen mit verd. Kalilauge unter Bildung von Alantolacton bezw. Alantolsäure. Verliert beim Kochen mit Alkohol 1 Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung von Alantolacton-mono-hydrochlorid (S. 308).

Alantolacton-bis-hydrobromid $C_{15}H_{22}O_2Br_2$ [1]). *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine gekühlte alkoholische Lösung von Alantolacton (S. 327) (B., P., *A.* **285**, 371). — Krystalle. Schmilzt bei ca. 117° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in warmem Alkohol.

2. *Tetrahydroisoalantolacton* $C_{15}H_{24}O_2$ [1]).

Isoalantolacton-bis-hydrochlorid $C_{15}H_{22}O_2Cl_2$ [1]). *B.* Aus Isoalantolacton (S. 327) und Chlorwasserstoff in Alkohol (SPRINZ, *B.* **34**, 780). — Hellgelber Sirup.

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. *2³-Oxo-2-propenyl-furan, β-[α-Furyl]-acrolein* $C_7H_6O_2$ = HC—CH / $HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Acetylaldehyd und Furfurol (S. 272) mit verd. Natronlauge (SCHMIDT, *B.* **13**, 2342). — *Darst.* Man erwärmt 10 g Furfurol und 20 g Acetaldehyd mit 1 Liter Wasser und 50 g 10°/₀iger Natronlauge auf 40°, äthert aus und fraktioniert im Vakuum (RÖHMER, *B.* **31**, 283). — Zimtartig riechende Nadeln. F: 51°; siedet oberhalb 200° unter teilweiser Zersetzung; mit Wasserdampf leicht flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (SCH.). — Reduziert Silberoxyd beim Kochen in wäßr. Lösung unter Bildung von β-[α-Furyl]-acrylsäure (Syst. No. 2575) (SCH.). Liefert beim Schütteln mit Aceton und verd. Natronlauge ε-Oxo-α-[α-furyl]-α.γ-hexadien (S. 319) (R.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat γ-Furfuryliden-crotonsäure (Syst. No. 2576) (R.). Färbt fuchsinschweflige Säure rotviolett, essigsaure Anilinlösung grün (SCH.).

Semicarbazon $C_8H_9O_2N_3$ = $OC_4H_3\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von β-[α-Furyl]-acrolein in wäßr. Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (RÖHMER, *B.* **31**, 285). — Gelbe krystallinische Masse. Schmilzt unscharf zwischen 215—219°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton.

α-Chlor-β-[α-furyl]-acrolein $C_7H_5O_2Cl$ = $OC_4H_3\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Eine auf 50° bis 60° erwärmte wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Furfurol wird allmählich mit der wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Chloracetaldehyd (Bd. I, S. 610) versetzt und das stetig geschüttelte Gemisch durch Zusatz von wenig 10°/₀iger Natronlauge stets schwach alkalisch gehalten;

[1]) Zur Konstitution des Alantolactons, des Isoalantolactons und ihrer Derivate vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von RUZICKA, VAN MELSEN, *Helv. chim. Acta* **14**, 397; RU., PIETH, *Helv. chim. Acta* **14**, 1090; HANSEN, *B.* **64**, 67, 943.

man erhitzt schließlich nahe zum Sieden, übersättigt mit verd. Schwefelsäure, läßt 12 Stunden stehen und destilliert dann im Dampfstrom (MEHNE, *B.* 21, 423). — Hellgelbe, ziemlich flüchtige Nadeln (aus Ligroin). Riecht stechend. F: 79°. Löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Wird durch konz. Schwefelsäure oder salzsaures Anilin grün gefärbt.

Oxim $C_7H_6O_2NCl = OC_4H_3 \cdot CH:CCl \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Versetzen der heißen wäßrig-alkoholischen Lösung von α-Chlor-β-[α-furyl]-acrolein und Hydroxylaminhydrochlorid mit der äquivalenten Menge Soda (M., *B.* 21, 425). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164° bis 165°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{11}ON_2Cl = OC_4H_3 \cdot CH:CCl \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen der äquimolekularen Mengen α-Chlor-β-[α-furyl]-acrolein und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (M., *B.* 21, 425). — Goldgelbe Blättchen. Fängt bei 142° an sich zu zersetzen und schmilzt gegen 157°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

2. ***1.1¹-Oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1.1¹-Epoxy-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)***[1] $C_7H_6O_2 = OC\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle C\langle{CH_2 \atop O}$.

2.3.5.6-Tetrachlor-1.1¹-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrachlor-1.1¹-epoxy-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)[1] $C_7H_2O_2Cl_4$ = $OC\langle{CCl:CCl \atop CCl:CCl}\rangle C\langle{CH_2 \atop O}$. *B.* Durch Einw. von Soda auf 2.3.5.6-Tetrachlor-4-brommethyl-chinol (Bd. VIII, S. 18) in wäßrig-alkoholischer Lösung (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* 320, 196). — Nadeln. F: 165—166° (Z., W.). Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer in Benzin (Z., W.). — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Acetylbromid im Druckrohr auf 100° entsteht Tetrachlorhydrochinon-chlormethyläther-acetat (Bd. VI, S. 852) bezw. Tetrachlorhydrochinon-brommethyläther-acetat (Bd. VI, S. 852) (Z., W.; Z., BÖTTCHER, *A.* 343, 101).

2.3.5.6-Tetrabrom-1.1¹-oxido-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrabrom-1.1¹-epoxy-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)[1] $C_7H_2O_2Br_4$ = $OC\langle{CBr:CBr \atop CBr:CBr}\rangle C\langle{CH_2 \atop O}$. *B.* Durch Einw. von Soda auf 2.3.5.6-Tetrabrom-4-brommethyl-chinol (Bd. VIII, S. 20) (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* 320, 219) oder 2.3.5.6-Tetrabrom-4-chlormethyl-chinol (Bd. VIII, S. 20) (Z., BÖTTCHER, *A.* 343, 130) in wäßrig-alkoholischer Lösung. — Nadeln (aus Aceton), Blättchen (aus Eisessig). F: 197—198° (Zers.) (Z., W.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, noch schwerer in Alkohol und Äther (Z., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure Tetrabromchinon (Bd. VII, S. 642) und Tetrabromhydrochinon (Bd. VI, S. 854) (Z., B.). Beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig entsteht Tetrabromhydrochinon-mono-brommethyläther (Bd. VI, S. 855) (Z., B.). Beim Erhitzen mit Acetylbromid und etwas konz. Schwefelsäure bildet sich Tetrabromhydrochinon-brommethyläther-acetat (Bd. VI, S. 855) (Z., B.).

2. Oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. ***2³-Oxo-2-butenyl-furan, Furfurylidenaceton*** $C_8H_8O_2$ = $\begin{matrix} HC — CH \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g Furfurol (S. 272) in 500 ccm Wasser mit 15 g Aceton, gibt 15 ccm 10%ige Natronlauge hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, schüttelt dann mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung und destilliert den Rückstand im Vakuum (SCHMIDT, *B.* 14, 1459; CLAISEN, *B.* 14, 2469; CL., PONDER, *A.* 223, 144). — Nadeln. F: 39—40° (CL.; CL., P.). Kp_{10}: 112—115° (AUWERS, VOSS, *B.* 42, 4426); Kp_{23-24}: 135—137° (CL., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwieriger in Petroläther (CL.; CL., P.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellbräunlichgelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen in ein intensives, dunkles Weinrot übergeht (CL., P.). Löst sich in Acetylchlorid mit hellrötlicher Farbe, die beim Erwärmen smaragdgrün wird; durch Wasserzusatz wird diese Färbung aufgehoben (CL.; CL., P.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure Furfurylaceton (S. 297) und β.γ-Di-α-furyl-α.δ-diacetyl-butan (Syst. No. 2764) (HARRIES, KAISER, *B.* 32, 1320). Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure entsteht δ-Acetonyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 755) (KEHRER, IGLER, *B.* 32, 1176).

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* 65 [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = OC_4H_3 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Furfurylidenaceton und Phenylhydrazin in Alkohol unter Zusatz von Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4416, 4426). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 3-Methyl-1-phenyl-5-α-furyl-pyrazolin (Syst. No. 4490).

2. ***2³-Oxo-2-[2²-metho-propen-(2¹)-yl]-furan, α-Furfuryliden-propionaldehyd*** $C_8H_8O_2 = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC \cdot O \cdot C \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. IWANOW, *Bl.* [4] **35** [1924], 1662. — *B.* Beim Erwärmen von Furfurol (S. 272) mit Propionaldehyd und sehr verd. Natronlauge auf 20—30° (SCHMIDT, *B.* **14**, 574). — Gelbliches Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Verharzt bald an der Luft. Löst sich in einem Gemisch von Anilin und Eisessig mit grüner Farbe. Gibt mit fuchsinschwefliger Säure eine intensiv gelbe Färbung, die bald violettrot wird.

3. ***3.3¹-Oxido-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 3.3¹-Epoxy-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)***[1] $C_8H_8O_2 = OC\langle\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ CH\text{==}CH \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ O \end{matrix}$.

2.4.5.1¹-Tetrabrom-3.3¹-oxido-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 2.4.5.1¹-Tetrabrom-3.3¹-epoxy-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)[1] $C_8H_4O_2Br_4 = OC\langle\begin{matrix} C(CH_2Br):CBr \\ CBr\text{==}CBr \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ O \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von verd. Natronlauge auf 3.5.6-Tribrom-2.4-bis-brommethyl-chinol (Bd. VIII, S. 25) (ZINCKE, TRIPP, *A.* **320**, 230). — Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin und Äther.

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***2.2¹-Oxido-1.2.4-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5), 2.2¹-Epoxy-1.2.4-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5)***[1] $C_9H_{10}O_2 = OC\langle\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ CH:C(CH_3) \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ O \end{matrix}$.

3.6-Dibrom-2.2¹-oxido-1.2.4-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5), 3.6-Dibrom-2.2¹-epoxy-1.2.4-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5)[1] $C_9H_8O_2Br_2 = OC\langle\begin{matrix} C(CH_3):CBr \\ CBr:C(CH_3) \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ O \end{matrix}$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-chinol (Bd. VIII, S. 26) beim Zusatz von Natronlauge zur wäßrig-methylalkoholischen Lösung bis zur alkal. Reaktion (AUWERS, EBNER, *B.* **32**, 3456), beim Kochen der benzolischen Lösung mit Silberacetat (AU., E.) sowie beim Schütteln der konzentrierten, alkoholischen Lösung mit der äquimolekularen Menge von frisch gefälltem Silberoxyd (AU., SIGEL, *B.* **35**, 434). — Prismen (aus wasserfreiem Methylalkohol). F: 111—112° (AU., S., *B.* **35**, 435). Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin; unlöslich in wäßr. Alkali (AU., E.). — Leitet man Bromwasserstoff in die heiße essigsaure Lösung oder versetzt man die essigsaure oder alkoholische Lösung tropfenweise mit konz. Schwefelsäure, so entsteht eso-Dibrom-p-xylochinon (Bd. VII, S. 659) (AU., S., *B.* **35**, 435, 436). Bei kurzem Aufkochen mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 3.6-Dibrom-5.2¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 934) (AU., S., *B.* **35**, 426). Bei der Einw. wäßrig-acetonischer Natronlauge entsteht 3.6-Dibrom-5.1¹.2¹-trioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 1124) (AU., S., *B.* **35**, 451 Anm. 2). Beim Kochen mit Zinkstaub oder Natriumacetat in Eisessig bildet sich 3.6-Dibrom-2-acetoxymethoxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 916) (AU., S., *B.* **35**, 435). Bei der Einw. von Bromwasserstoff und Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemisch von 3.6-Dibrom-2-acetoxymethoxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol und 3.6-Dibrom-2-brommethoxy-5-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 917) (AU., S., *B.* **35**, 435). Letzteres entsteht allein bei der Einw. von Acetylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (AU., S., *B.* **35**, 435).

2. ***3.3¹-Oxido-1.3.5-trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 3.3¹-Epoxy-1.3.5-trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)***[1] $C_9H_{10}O_2 = OC\langle\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):CH \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ O \end{matrix}$.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* **65** [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

2.4-Dibrom-3.3¹-oxido-1.3.5-trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 2.4-Dibrom-3.3¹-epoxy-1.3.5-trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) [1]) $C_9H_8O_2Br_2$ = OC<C(CH₃):CBr / C(CH₃):CBr>C<CH₂ / O. *B.* Beim Zutropfen von Natronlauge zur methylalkoholischen Lösung von 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-chinol (Bd. VIII, S. 27) (Auwers, Broicher, *B.* 32, 3483). — Nadeln (aus Eisessig). F: 118—119°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, mäßig in Eisessig und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin. — Wird bei Einw. von überschüssigem Alkali in methylalkoholischer Lösung in amorphe Verbindungen umgewandelt. Durch Einw. von Acetylbromid entsteht das Acetat des 3.5.4¹-Tribrom-mesitols (Bd. VI, S. 520).

3. *4-Oxo-2.6-dimethyl-3.5-äthylen-[1.4-pyran], 2.6-Dimethyl-3.5-äthylen-pyron-(4)* $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 4-Oxo-6-methyl-2-methylen-3.5-äthylen-[1.4-pyran]-dihydrid-(2.3) (s. u.) mit konz. Salzsäure (Bain, *Soc.* 91, 549). — $2C_9H_{10}O_2 + HCl + 2H_2O$. Weiße Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. — $2C_9H_{10}O_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

H₂C——CH₂
C·CO·C
CH₃·C—O—C·CH₃

4. *4-Oxo-6-methyl-2-methylen-3.5-äthylen-[1.4-pyran]-dihydrid-(2.3)* $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus wasserfreiem Dinatriumdiacetylaceton (Bd. I, S. 808) beim Kochen mit Äthylenbromid in absol. Alkohol (B., *Soc.* 91, 548). — Hellgelbe amorphe Masse. F: 62—63°. Kp_{30}: 270°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Beim Erhitzen mit Natronlauge, Alkohol und Chloroform entsteht eine tiefrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser grün fluoresciert. — Bildet beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.6-Dimethyl-3.5-äthylen-pyron-(4)-hydrochlorid (s. o.), beim Erhitzen mit Ammoniak 4-Oxo-6-methyl-2-methylen-3.5-äthylen-pyridin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3182).

H₂C——CH₂
C·CO·CH
CH₃·C—O—C:CH₂

4. 4-Oxo-6-methyl-2-methylen-3.5-propylen-[1.4-pyran]-dihydrid-(2.3) $C_{10}H_{12}O_2$, Formel I oder II.

I. H₂C——CH·CH₃ / C·CO·CH / CH₃·C—O—C:CH₂ II. CH₃·HC——CH₂ / C·CO·CH / CH₃·C—O—C:CH₂

B. Aus wasserfreiem Dinatriumdiacetylaceton (Bd. I, S. 808) und Propylenbromid (Bd. I, S. 109) in siedendem absol. Alkohol (Bain, *Soc.* 91, 550). — Hellgelbe Masse. F: 66—67°. Kp_{30}: 274°. Unlöslich in Wasser.

5. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{22}O_2$.

1. *Dihydroalantolacton* [2]) $C_{15}H_{22}O_2$. *B.* Durch Behandeln von Alantolacton (S. 327), Alantolacton-mono-hydrochlorid (s. u.) oder Alantolacton-bis-hydrochlorid (S. 305) mit Natriumamalgam in wäßr. Suspension, Ansäuern der Lösung und Erhitzen auf dem Wasserbade (Bredt, Posth, *A.* 285, 372). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Kp_{12}: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Absorbiert in alkoh. (aber nicht in ätherischer) Lösung 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff.

Alantolacton-mono-hydrochlorid [2]) $C_{15}H_{23}O_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gut gekühlte ätherische Lösung von Alantolacton (S. 327) (B., P., *A.* 285, 366). Bei 3-stdg. Kochen von Alantolacton-bis-hydrochlorid (S. 305) mit absol. Alkohol (B., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 150—160° in Alantolacton und Chlorwasserstoff. Beim Behandeln der wäßr. Suspension mit Natriumamalgam entsteht Dihydroalantolacton (s. o.).

Alantolacton-mono-hydrobromid [2]) $C_{15}H_{21}O_2Br$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die gut gekühlte äther. Lösung von Alantolacton (S. 327) (B., P., *A.* 285, 367). — F: 106°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Verliert bei höherer Temperatur Bromwasserstoff.

2. *Dihydroisoalantolacton* [2]) $C_{15}H_{22}O_2$. *B.* Aus Isoalantolacton (S. 327) durch Einw. von Natriumamalgam (Sprinz, *B.* 34, 779). — F: 166°.

Isoalantolacton-mono-hydrochlorid [2]) $C_{15}H_{21}O_2Cl$. *B.* Aus Isoalantolacton und Chlorwasserstoff in Äther (S., *B.* 34, 780). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

---

[1]) Zur Bezeichnung „Epoxy" vgl. *B.* 65 [1932] *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

[2]) Siehe S. 305 Anm.

5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_8H_6O_2$.

1. ***2-Oxo-cumaran***, Isocumaranon, ***Lacton der 2-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{O}{>}CO$. *B.* Aus 2-Oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 187) durch trockne Destillation (BAEYER, FRITSCH, *B.* **17**, 975; STOERMER, *A.* **313**, 84; CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 829). — Existiert in zwei Formen, die wechselseitig ineinander überführbar sind; das frisch destillierte Lacton erstarrt meist bald und liefert dann die niedrigschmelzende labile Form, während es durch Impfen mit der stabilen Form momentan in diese übergeht (ST.). Kp: 248—252° (ST.); Kp_{736}: 246° (C., v. K., L.). — Labile Form. Rhomben. F: 28° bis 28,5° (ST.), 28,5° (C., v. K., L.). — Stabile Form. Nadeln (aus Terpentinöl). F: 49° (B., F.; ST.). — Durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Oxo-cumaran mit 3 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid im Druckrohr auf 120° erhält man 2-Chlor-cumaron (S. 57) (ST.). 2-Oxo-cumaran wird langsam durch Behandlung mit Wasser, sofort beim Lösen in Alkalien in 2-Oxy-phenylessigsäure übergeführt (B., F.). Durch Behandlung mit konz. Ammoniaklösung erhält man 2-Oxy-phenylessigsäure-amid (Bd. X, S. 188), durch Kochen mit Hydrazinhydratlösung 2-Oxy-phenylessigsäure-hydrazid (Bd. X, S. 189) (ST.). 2-Oxo-cumaran läßt sich durch Erhitzen mit Bromessigsäureäthylester (Bd. II, S. 214) und alkoholischer Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbad und Verseifen der entstandenen Estersäure mit alkoholischer Kalilauge in 2-[Carboxy-methoxy]-phenylessigsäure (Bd. X, S. 188) überführen (C., v. K., L.).

2-[Carbäthoxy-imino]-cumaran bezw. **2-[Carbäthoxy-amino]-cumaron** $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}^{CH_2}_{O}{>}C:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4{<}^{CH}_{O}{>}C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 4 g Cumarilsäureazid (Syst. No. 2577) mit 50 g absol. Alkohol (STOERMER, CALOV, *B.* **34**, 774). — Schuppen (aus Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich. — Durch Kochen mit konz. Salzsäure oder alkoh. Kali entsteht 2-Oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 187).

5-Nitro-2-oxo-cumaran, Lacton der 5-Nitro-2-oxy-phenylessigsäure $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 189) durch Erhitzen, am besten in einer Kohlendioxydatmosphäre, auf 180—185° unter 50—60 mm Druck (HILL, *Am.* **24**, 11). — Nadeln (aus Eisessig). F: 187—188° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in siedendem Benzol und siedendem Aceton.

[Formel: O_2N · Benzolring — CH_2 — CO — O (Ring)]

2. ***3-Oxo-cumaran, Cumaranon*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{O}{>}CH_2$ ist desmotrop mit 3-Oxy-cumaron $C_6H_4{<}^{C(OH)}_{O}{>}CH$, S. 118.

Cumaranon-oxim bezw. **3-Hydroxylamino-cumaron** $C_8H_7O_2N = C_6H_4{<}^{C(:N\cdot OH)}_{O}{>}CH_2$ bezw. $C_6H_4{<}^{C(NH\cdot OH)}_{O}{>}CH$ s. Syst. No. 2651.

Cumaranon-semicarbazon bezw. **3-Semicarbazino-cumaron** $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_4{<}^{C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}_{O}{>}CH_2$ bezw. $C_6H_4{<}^{C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}_{O}{>}CH$ s. Syst. No. 2652.

3-Oxo-thionaphthendihydrid $C_8H_6OS = C_6H_4{<}^{CO}_{S}{>}CH_2$ ist desmotrop mit 3-Oxy-thionaphthen $C_6H_4{<}^{C(OH)}_{S}{>}CH$, S. 119.

3-Imino-thionaphthendihydrid $C_8H_7NS = C_6H_4{<}^{C(:NH)}_{S}{>}CH_2$ ist desmotrop mit 3-Amino-thionaphthen $C_6H_4{<}^{C(NH_2)}_{S}{>}CH$, Syst. No. 2640.

2.2-Dichlor-3-oxo-thionaphthendihydrid $C_8H_4OCl_2S = C_6H_4{<}^{CO}_{S}{>}CCl_2$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen bezw. 3-Oxo-thionaphthendihydrid (S. 119) und Sulfurylchlorid in Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212942; *C.* **1909** II, 1024). — Schweres, rotes Öl. In organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich; die Dämpfe riechen wie Thionaphthenchinon (Syst. No. 2479) (B. A. S. F., D. R. P. 212942). — Beim Kochen mit Wasser entsteht Thionaphthenchinon (B. A. S. F., D. R. P. 212782; *C.* **1909** II, 767).

2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid $C_8H_4OBr_2S = C_6H_4<^{CO}_{S}>CBr_2$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen bezw. 3-Oxo-thionaphthendihydrid (S. 119) und Brom in Eisessig unter Kühlung (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* **41**, 233; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212942; *C.* **1909** II, 1024). — Bräunlichgelbe Prismen (aus Benzol), goldgelbe Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 132° (BE., FRIED., KOE.), 133° (B. A. S. F., D. R. P. 212942). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst ziemlich leicht löslich (BE., FRIED., KOE.). — Gibt beim Erhitzen auf 140—150° mit oder ohne Lösungsmittel unter Bromentwicklung Bis-[thionaphthen-(2)]-indigo $C_6H_4<^{CO}_{S}>C=C<^{CO}_{S}>C_6H_4$ (Syst. No. 2769) (BE., FRIED., KOE.; FRIED., *M.* **29**, 371). Liefert in essigsaurer Lösung mit Bleiacetat Thionaphthenchinon (Syst. No. 2479) (BE., FRIED., KOE.). Gibt beim Erhitzen mit Anthron (Bd. VII, S. 473) in Acetylentetrachlorid auf etwas über 100° [Anthracen-(9)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CO$ (Syst. No. 2488) (FRIED., *B.* **42**, 1062). Mit Anilin entsteht in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat Thionaphthenchinon-anil-(2) (Syst. No. 2479) (BE., FRIED., KOE.). Beim Kochen mit 3-Oxy-5-methyl-cumaron (bezw. 3-Oxo-5-methyl-cumaran (S. 123) in Eisessig entsteht der [Thionaphthen-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2769) (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4289, 4293). Über die Kondensation mit 3-Oxy-thionaphthen bezw. 3-Oxo-thionaphthendihydrid (S. 119) und analogen Verbindungen zu Küpenfarbstoffen vgl.: B. A. S. F., D. R. P. 205002; *C.* **1909** I, 604. Liefert mit Indoxyl (Syst. No. 3113) [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 4298) (FRIED., *B.* **41**, 776; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 205002).

5-Chlor-2.2-dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid $C_8H_3OClBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-3-oxy-thionaphthen bezw. 5-Chlor-3-oxo-thionaphthendihydrid (S. 121) und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212942; *C.* **1909** II, 1024). — Krystalle. F: 93°.

3. ***1-Oxo-phthalan, Phthalid*** $C_8H_6O_2$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Phthalid" abgeleiteten Namen (vgl. auch SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3726 Anm. 1). *B.* Beim Kochen von $1^1.1^1$-Dichlor-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 364) mit Bleinitratlösung (RAYMAN, *Bl.* [2] **27**, 499). Aus $1^1.1^1.2^1.2^1$-Tetrachlor-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 364) beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 200—210° (HJELT, *B.* **18**, 2880). Aus Phthalalkohol (Bd. VI, S. 910) durch Oxydation mit Salpetersäure (HESSERT, *B.* **12**, 647) oder mit Chromsäuremischung (HJELT, *B.* **18**, 2880). Aus o-Phthalaldehyd (Bd. VII, S. 674) durch starkes Alkali (THIELE, GÜNTHER, *A.* **347**, 108). Beim Einleiten von Bromdampf in o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462) bei 140° (HJELT, *B.* **19**, 412). Durch Oxydation von o-Toluylsäure mit Kaliumpersulfat, neben Dibenzyldicarbonsäure-(2.2') (Bd. IX, S. 933) (C. FISCHER, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3220). Aus 2-Chlormethyl-benzamid (Bd. IX, S. 468) beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (GABRIEL, *B.* **20**, 2234). Beim Kochen von 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) mit Kupfernitratlösung (POSNER, *B.* **30**, 1695). Man sättigt eine Lösung von 10 g 2-Cyan-benzylchlorid in 30 ccm 75%iger Essigsäure mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und erhitzt dann 8 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° (CASSIRER, *B.* **25**, 3021). Phthalid entsteht neben Diphthalyl $C_6H_4<^{C}_{CO}>O\ O<^{C}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2769), Hydrodiphthalyl $C_6H_4<^{CH}_{CO}>O\ O<^{CH}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2768) und ω-[Phthalidyl-(3)]-o-toluylsäure $C_6H_4<^{CH-CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}_{CO}>O$ (Syst. No. 2619) beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (J. WISLICENUS, *B.* **17**, 2179; vgl. GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 222; HASSELBACH, *A.* **243**, 250). Durch Behandlung von Phthalsäureanhydrid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 829). Man leitet Jodwasserstoff auf eine Lösung von Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff (BAEYER, *B.* **10**, 123; HESSERT, *B.* **10**, 1445). Aus Phthalylchlorid beim Behandeln mit Zink und Salzsäure (KOLBE, WISCHIN, *Z.* **1866**, 315) in äther. Lösung (HESSERT, *B.* **10**, 1445). Aus 2-Oxymethyl-benzoesäure (Bd. X, S. 218) bei längerem Stehen in wäßr. Lösung (HJELT, *B.* **25**, 524), schneller beim Kochen mit Wasser, beim Schmelzen (HESSERT, *B.* **10**, 1447), beim Erwärmen mit Acetylchlorid (HJELT, *B.* **25**, 524). Aus Phthalaldehydsäure bezw.

3-Oxy-phthalid (Bd. X, S. 666) mit verdünnter wäßriger Kalilauge bei 40°, neben Phthalsäure (HAMBURGER, *M.* **19**, 430). Aus Pseudophthalimidin (S. 312) beim Kochen der salzsauren Lösung (CASSIRER, *B.* **25**, 3021) oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* **20**, 2236). Beim Erhitzen von Phthalid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) über 180° (SCHERKS, *B.* **18**, 382), auf 200—220° (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 374).

Nadeln oder Tafeln (aus siedendem Wasser). F: 73°[1] (HESSERT, *B.* **10**, 1445). Kp_{760}: 290° (korr.); Kp_{730}: 288° (korr.) (GRAEBE, *B.* **17**, 2600). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Wasser (KOLBE, WISCHIN, *Z.* **1866**, 316). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 884,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **50**, 390, 400), 885,4 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 552), bei konstantem Druck: 885,1 Cal. (RI.). Dielektrizitätskontante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310.

Beim Erhitzen von Phthalid auf 280—290° entsteht etwas Diphthalyl (Syst. No. 2769) (GOLDSCHMIEDT, *M.* **16**, 13, 15). Phthalid liefert bei der Destillation mit Kalk in einer Wasserstoffatmosphäre Anthracen und Benzol (KRČMÁŘ, *M.* **19**, 456). Wird durch alkal. Kaliumpermanganatlösung sehr leicht zu Phthalsäure oxydiert (BAEYER, *B.* **10**, 124). Reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht (HESSERT, *B.* **10**, 1448). Einwirkung von Schwefelammonium auf Phthalid: HESSERT, *B.* **10**, 1449. Phthalid liefert beim Glühen mit Zinkstaub o-Xylol und etwas Toluol (GRAEBE, *B.* **17**, 2600). Beim Kochen von Phthalid mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und gelbem Phosphor entsteht o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462) (HESSERT, *B.* **11**, 238; RACINE, *A.* **239**, 72). Phthalid gibt bei Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung 2-Oxymethyl-benzaldehyd bezw. Hydrophthalid (Bd. VIII, S. 97) und α.α'-Bis-[2-oxymethyl-phenyl]-äthylenglykol (Bd. VI, S. 1174) (HESSERT, *B.* **10**, 1448; vgl. *B.* **11**, 239). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Amylalkohol hauptsächlich „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 15), daneben 2^1-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure (Bd. X, S. 9) und wahrscheinlich etwas „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 15) (EINHORN, *A.* **300**, 172). Phosphorpentachlorid erzeugt bei 100—150° 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan $C_8H_4OCl_4$ (F: 88°; Bd. IX, S. 808) (VONGERICHTEN, *B.* **13**, 418). Mit Brom entsteht bei 130° bis 140° 3-Brom-phthalid (S. 312) (RACINE, *A.* **239**, 79). Beim Nitrieren von Phthalid in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpeter erhält man 6-Nitro-phthalid (S. 313) (HOENIG, *B.* **18**, 3447; vgl. TEPPEMA, *R.* **42** [1923], 37). Beim Erwärmen von Phthalid mit rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) auf dem Wasserbad bildet sich Phthalidsulfonsäure (Syst. No. 2632) (HOENIG, *B.* **18**, 3453). Läßt man Phthalid mit der Lösung von Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten einige Zeit stehen, so erfolgt Aufspaltung zu 2-Oxymethylbenzoesäure (Bd. X, S. 218) (HESSERT, *B.* **10**, 1446; **11**, 238). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch $^1/_{200}$ n-Natronlauge bei 25°: HJELT, *Ch. Z.* **18**, 3. Läßt man Phthalid mit wäßr. Ammoniak stehen, so bildet sich 2-Oxymethyl-benzoesäure (HESSERT, *B.* **10**, 1449). Beim Erhitzen von Phthalid im Ammoniakstrom oder mit Chlorzinkammoniak entsteht Phthalimidin (GRAEBE, *A.* **247**, 290). Durch Erwärmen von Phthalid mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht 2-Oxymethyl-benzhydrazid (Bd. X, S. 218) (WEDEL, *B.* **33**, 768). Phthalid verbindet sich mit Cyankalium beim Erhitzen auf 180—185° zum Kaliumsalz der Benzylcyanid-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 859) (W. WISLICENUS, *A.* **233**, 102). Mit Oxalester und Natriumäthylat in Äther entsteht die Natriumverbindung des [Phthalidyl-(3)]-glyoxylsäure-äthylesters

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH-CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CO\end{matrix}{>}O$$

(Syst. No. 2620) (W. WISLICENUS, *B.* **20**, 2062; *A.* **246**, 342).

Erhitzt man Phthalid mit Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und geschmolzenem Natriumacetat auf 260—265° oder mit Thiophthalsäureanhydrid auf 216—218°, so bildet sich Diphthalyl (GRAEBE, GUYE, *B.* **17**, 2851; *A.* **233**, 241). Analog erhält man beim Erhitzen mit [4-Oxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532) und geschmolzenem Natriumacetat ein Oxy-diphthalyl (Syst. No. 2833) (GRAEBE, GUYE, *A.* **233**, 244). Mit Anilin reagiert Phthalid beim Erhitzen im Druckrohr auf 200—220° unter Bildung von N-Phenyl-phthalimidin $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\ CO\end{matrix}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3183) (HESSERT, *B.* **10**, 1450; **11**, 239). Phthalid verbindet sich mit Phenylhydrazin zu 2-Oxymethyl-benzoesäure-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 327) (V. MEYER, MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1707; W. WISLICENUS, *B.* **20**, 401). Beim mehrstündigen Kochen von Phthalid mit Phthalimid (Syst. No. 3207) resultiert Phthalidylidenphthalimidin $C_6H_4{<}\begin{matrix}C\\ CO\end{matrix}{>}NH \quad O{<}\begin{matrix}C\\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4$ (C=C) (Syst. No. 4298) (GRAEBE, GUYE, *A.* **233**, 248). Durch Behandlung von Phthalid mit überschüssigem Methylmagnesiumbromid entsteht Dimethyl-[2-oxymethyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 944), das unter Wasserabgabe leicht

[1]) Über eine instabile bei 65° schmelzende Form des Phthalids, vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910]: SCHAELING, Dissertation [Marburg 1910], S. 50; KÖRBER, *Ph. Ch.* **82**, 49; LAUTZ, *Ph. Ch.* **84**, 628; A. H. R. MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 187; SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 198; NAGASAKO, *Bull. chem. Soc. Japan* **3**, 216.

in 1.1-Dimethyl-phthalan $C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2 \\ CH_2}>O$ (S. 53) übergeht (LUDWIG, *B.* **40**, 3063). Ähnlich läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid 2-Oxymethyl-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1046) erhalten, das unter dem Einfluß von Salzsäure 1.1-Diphenyl-phthalan (S. 85) bildet (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1464; *Bl.* [3] **35**, 568).

1-Imino-phthalan, Pseudophthalimidin $C_8H_7ON = C_6H_4<\substack{CH_2 \\ C(:NH)}>O$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* **31**, 2733, 2737). — *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2-Chlormethyl-benzamid (Bd. IX, S. 468) auf 150—160° (GABRIEL, *B.* **20**, 2234). Beim Eintragen von 2-Äthoxymethyl-benzonitril (Bd. X, S. 218) in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (CASSIRER, *B.* **25**, 3020). — Flüssig; nicht unzersetzt destillierbar (G.). — Liefert beim Kochen der salzsauren Lösung Phthalid (C.). Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Phthalid gebildet (G.). — $C_8H_7ON + HCl$. Krystallisiert aus warmem Wasser in gelblichen wasserhaltigen Nadeln; wird über Schwefelsäure im Vakuum langsam wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch (G., L.). — **Pikrat** $C_8H_7ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 220° (G.). — **Chloroplatinat** $2C_8H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (G.).

3.3-Dichlor-phthalid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4<\substack{CCl_2 \\ CO}>O$. Vgl. hierzu Bd. IX, S. 805 Anm.

4.7-Dichlor-phthalid $C_8H_4O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 10 g 1.4-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 542) in 150 ccm Eisessig mit einer Lösung von 30—35 g CrO_3 in 300—400 ccm Eisessig $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad, verdünnt mit Wasser, filtriert von dem gleichzeitig entstandenen 5.8-Dichlor-naphthochinon (Bd. VII, S. 730) ab, dampft das Filtrat ein, löst den Rückstand in Wasser und wiederholt Lösen und Eindampfen mehrfach; die beim jedesmaligen Lösen in Wasser zurückbleibende Substanz kocht man mit Natronlauge und säuert die Lösung mit Salzsäure an (GUARESCHI, *B.* **19**, 1155). 4.7-Dichlor-phthalid entsteht ferner beim Behandeln von 3.6-Dichlor-phthalsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 818) mit Zink und Salzsäure (LE ROYER, *A.* **238**, 355; vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3533). Man leitet in geschmolzenes [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) Ammoniak ein, reduziert das entstandene Dichlorphthalimid mit Zinn und Salzsäure zu Dichlorphthalimidin, führt dieses in die Nitrosoverbindung über und behandelt letztere mit Alkalien (LE R.). — Säulen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 163°; sublimierbar; sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Ammoniak und Soda, löslich in Kalilauge (G.). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (G.).

3.3.5- oder 3.3.6-Trichlor-phthalid $C_8H_3O_2Cl_3 = C_6H_3Cl<\substack{CCl_2 \\ CO}>O$. Vgl. hierzu 4-Chlor-phthalsäure-dichlorid, Bd. IX, S. 817.

3.3.4.7-Tetrachlor-phthalid $C_8H_2O_2Cl_4 = C_6H_2Cl_2<\substack{CCl_2 \\ CO}>O$. Vgl. hierzu 3.6-Dichlor-phthalsäure-dichlorid, Bd. IX, S. 818.

4.5.6.7-Tetrachlor-phthalid $C_8H_2O_2Cl_4 = C_6Cl_4<\substack{CH_2 \\ CO}>O$. *B.* Beim Eintragen von $1^1/_2$ Tln. Zinkstaub in eine siedende Lösung von 1 Tl. Tetrachlorphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) in 10 Tln. Eisessig (GRAEBE, *A.* **238**, 330). Entsteht auch beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure (Bd. IX, S. 819) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 230°, neben viel 4.5.6.7-Tetrachlor-phthalan (S. 51) (GR.). — Krystalle. F: 208,5° (korr.); kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, ziemlich reichlich in heißem Toluol; unlöslich in Ammoniak und Soda; löst sich langsam in kochender Natronlauge (GR.). — Beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid entsteht Tetrachlor-diphthalyl $C_6Cl_4<\substack{C \\ CO}>O \quad O<\substack{C \\ CO}>C_6H_4$ (C=C) (Syst. No. 2769) (GR., GUYE, *A.* **233**, 245).

Hexachlor-phthalid $C_8O_2Cl_6 = C_6Cl_4<\substack{CCl_2 \\ CO}>O$. Vgl. hierzu Bd. IX, S. 821 und die nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KAUFMANN, VOSS, *B.* **56**, 2511, 2512; KIRPAL, KUNZE, *B.* **62**, 2102.

3-Brom-phthalid $C_8H_5O_2Br = C_6H_4<\substack{CHBr \\ CO}>O$. *B.* Beim Überleiten der Dämpfe von 2 At.-Gew. trocknem Brom über Phthalid bei 130—140° in einem Strom von trocknem Kohlendioxyd (RACINE, *A.* **239**, 79). — Würfel oder Tafeln (aus Äther). F: 85—86°. Destilliert unzersetzt. — Wird durch Kaliumpermanganat zu Phthalsäure oxydiert. Beim Erhitzen mit 5 Tln. Wasser auf dem Wasserbad entsteht Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) neben

Diphthalidyläther $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH-O-HC\\ CO\end{smallmatrix}>O\ O<\begin{smallmatrix}\\ OC\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 2510). Beim Leiten von trocknem Ammoniak in die Lösung von 3-Brom-phthalid in Benzol oder Äther entsteht Phthalaldehydsäure-imid bezw. 3-Amino-phthalid (Bd. X, S. 668). Beim Erhitzen von 3-Brom-phthalid mit absol. Alkohol entsteht 3-Äthoxy-phthalid (Syst. No. 2510).

x-Brom-phthalid $C_8H_5O_2Br = C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}CH_2\\ CO\end{smallmatrix}>O$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462) mit Brom und Wasser auf 140° (RACINE, *A.* **239**, 76). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—100°. Sublimiert leicht. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

4 oder 7-Chlor-7 oder 4-brom-phthalid $C_8H_4O_2ClBr$, Formel I oder II. *B.* Bei der Oxydation von 4-Chlor-1-brom-naphthalin (Bd. V, S. 548) mit Chromsäure und Essigsäure (GUARESCHI, *B.* **19**, 1154). — F: 179°.

I. [Formel: Phthalid mit Cl in 7- und Br in 4-Stellung] II. [Formel: Phthalid mit Br in 7- und Cl in 4-Stellung]

4.7-Dibrom-phthalid $C_8H_4O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5.8-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 732) beim Behandeln von 1.4-Dibrom-naphthalin (Bd. V, S. 549) mit CrO_3 und Eisessig (GUARESCHI, *A.* **222**, 282). Entsteht auch bei der Oxydation von 1.4.6.7-Tetrabrom-naphthalin (Bd. V, S. 550) mit Chromsäure und Eisessig (G., *G.* **16**, 151). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—189°; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (G., *A.* **222**, 283; *G.* **16**, 151). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Alkohol; 1 Tl. löst sich bei 15° in 360—380 Tln. 94%igem Alkohol; reduziert nicht ammoniakalische Silbernitratlösung (G., *A.* **222**, 283).

5.6-Dibrom-phthalid $C_8H_4O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dibrom-N-nitroso-phthalimidin $C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}CH_2\\ CO\end{smallmatrix}>N\cdot NO$ (Syst. No. 3183) mit verd. Natronlauge; man fällt mit Salzsäure (BRÜCK, *B.* **34**, 2747). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 225—227°. Sublimierbar. Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin. — Beim Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig entsteht 4.5-Dibrom-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 470).

6-Nitro-phthalid $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Nitro-2-cyan-benzylchlorid (in Bd. IX, S. 473 auf Grund früherer Konstitutionsauffassung als 5-Nitro-2-cyan-benzylchlorid aufgeführt) mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 140—150° (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* **31**, 2734). Man gießt allmählich und unter Abkühlen in die Lösung von 20 g Phthalid in 200 g konz. Schwefelsäure die Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Salpeter in 80 g konz. Schwefelsäure, läßt einige Stunden stehen und fällt dann mit Wasser (HOENIG, *B.* **18**, 3447; vgl. TEPPEMA, *R.* **42** [1923], 37). 6-Nitro-phthalid entsteht ferner durch Erwärmen der wäßr. Lösung des salzsauren Nitropseudophthalimidins (s. u.) (G., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°; unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in heißem $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; unlöslich in Alkalicarbonaten und Ammoniak (H.). — Verd. Salpetersäure oxydiert bei 140° zu 4-Nitro-phthalsäure (H.). Mit Zinn und Salzsäure entsteht 6-Amino-phthalid (H.; vgl. T.). Alkalilauge liefert 5-Nitro-2-oxymethyl-benzoesäure (in Bd. X, S. 218 auf Grund früherer Konstitutionsauffassung als 4-Nitro-2-oxymethyl-benzoesäure aufgeführt) (H.).

6-Nitro-1-imino-phthalan, Nitropseudophthalimidin $C_8H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel [1]). Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* **31**, 2736). — *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-2-chlormethyl-benzamid (in Bd. IX, S. 472 auf Grund früherer Konstitutionsauffassung als 4-Nitro-2-chlormethyl-benzamid aufgeführt) auf 110° (G., L., *B.* **31**, 2735). — Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 158°. Sehr wenig löslich. — Hydrochlorid. Sehr wenig löslich in Wasser. Spaltet sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung rasch in 6-Nitro-phthalid (S. 313) und Salmiak. — Pikrat $C_8H_6O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Sternchen. F: 158°. — $2C_8H_6O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen, die sich bei ca. 120° zersetzen.

4 oder 7-Nitro-phthalid $C_8H_5O_4N$, Formel III oder IV. *B.* Entsteht neben viel 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) beim Behandeln von 1-Nitro-naphthalin mit CrO_3 und Essigsäure (BEILSTEIN,

III. [Formel: Phthalid mit O_2N in 7-Stellung] IV. [Formel: Phthalid mit O_2N in 4-Stellung]

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von TEPPEMA, *R.* **42**, 37.

Kurbatow, *A*. **202**, 219). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 135° (B., K.), 136° (Hoenig, *B*. **18**, 3452). Wenig löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (B., K.). Unlöslich in Soda, löslich in Alkalien (H.). — Wird von CrO_3 und Essigsäure schwer in 3-Nitro-phthalsäure übergeführt (B., K.), glatt durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr (H.).

3.3 - Dichlor - 4 oder 7 - nitro - phthalid $C_8H_3O_4NCl_2$, Formel I oder II. Vgl. hierzu 3-Nitro-phthalsäure-dichlorid, Bd. IX, S. 827.

I. (Benzolring mit O_2N, $-CCl_2>O$, $-CO$) II. (Benzolring mit $-CCl_2>O$, $-CO$, O_2N)

1 - Oxo - thiophthalan, 2 - Thio - phthalid, Thiophthalid schlechthin $C_8H_6OS = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>S$. *B*. Man kocht 2-Cyan-benzylmercaptan bezw. 1-Imino-thiophthalan (Bd. X, S. 219) mit Natronlauge, übersättigt mit Salzsäure und kocht die entstandene 2-Mercaptomethyl-benzoesäure mit Wasser (Day, Gabriel, *B*. **23**, 2482). Entsteht ferner bei 5-stdg. Erhitzen von 2 g 2-Cyan-benzylrhodanid (Bd. X, S. 219) mit 10 ccm rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 180° (D., Ga., *B*. **23**, 2480). Neben Phthalid (S. 310) und Phthalimidin (Syst. No. 3183) beim Übergießen von N-Nitroso-phthalimidin $C_6H_4<{CO \atop CH_2}>N\cdot NO$ (Syst. No. 3183) mit einer Lösung von Alkalihydrosulfid (Graebe, *A*. **247**, 298). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60° (Gr.), 57° (D., Ga.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; löst sich langsam beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, dabei in die 2-Mercaptomethyl-benzoesäure übergehend (Gr.).

1-Imino-thiophthalan, Pseudothiophthalimidin $C_8H_7NS = C_6H_4<{CH_2 \atop C(:NH)}>S$. Vgl. hierzu 2-Mercaptomethyl-benzonitril $HS\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$, Bd. X, S. 219.

1 - Methylimino - thiophthalan, N - Methyl - pseudothiophthalimidin $C_9H_9NS = C_6H_4<{CH_2 \atop C(:N\cdot CH_3)}>S$. *B*. Man löst 1-Imino-thiophthalan (Bd. X, S. 219) in überschüssigem Methyljodid unter gelindem Erwärmen, läßt 1—2 Stunden stehen und destilliert das vom ausgeschiedenen jodwasserstoffsauren 1-Imino-thiophthalan abgesogene Öl im Dampfstrom (Day, Gabriel, *B*. **23**, 2483). — Öl. Destilliert nicht unzersetzt. Rauchende Salzsäure spaltet bei 180—190° in Thiophthalid und Methylamin. — Pikrat $C_9H_9NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich. — $2C_9H_9NS + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbes Krystallpulver. Schwer löslich.

Dithiophthalid $C_8H_6S_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CS}>S$. *B*. Zur Lösung von 6 g 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in ca. 27 ccm 95°/₀igem Alkohol fügt man 48 ccm 3,2 n alkoholische Kaliumhydrosulfidlösung, läßt die Mischung 1 Stde. in Eiswasser stehen und fällt mit Wasser (Gabriel, Leupold, *B*. **31**, 2647). — Blättchen (aus Ligroin). F: 68°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Rötet sich beim Aufbewahren. Gibt mit warmer verdünnter Kalilauge eine rotbraune Lösung, die beim Erhitzen schwärzlich-braun wird und eine schwarze, pulverige Fällung abscheidet. Geht bei längerer Einw. von alkoh. Kaliumhydrosulfidlösung in die Verbindung $H_2C<{C_6H_4 \atop S}>C:C<{C_6H_4 \atop S}>CS$ (Syst. No. 2748) über.

1 - Oxo - selenophthalan, 2 - Seleno - phthalid, Selenophthalid schlechthin $C_8H_6OSe = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>Se$. *B*. Aus freiem 1-Imino-selenophthalan (Bd. X, S. 220) durch Einw. von überschüssigem alkoh. Kali in der Wärme oder durch Kochen einer wäßr. Lösung seines Sulfats (Droby, *B*. **24**, 2568, 2569). — Blättchen (aus Alkohol). F: 58°.

1-Imino-selenophthalan $C_8H_7NSe = C_6H_4<{CH_2 \atop C(:NH)}>Se$. Vgl. hierzu 2-Cyan-benzylselenmercaptan $HSe\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$, Bd. X, S. 220.

2. Oxo-Verbindungen $C_9H_8O_2$.

1. ***Lacton der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_8O_2 = OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5$ (OC und CH über —O— verbunden).

Lacton der β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[2-Nitro-phenyl]-β-milchsäurelacton $C_9H_7O_4N = OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (OC und CH über —O— verbunden). *B*. Neben geringen Mengen

2-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 604), β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 252) und 2-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) beim Behandeln von β-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 522) mit überschüssiger kalter Sodalösung (EINHORN, *B.* **16**, 2209). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung (E., *B.* **16**, 2210). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und absol. Alkohol (E., *B.* **16**, 2212). — Wird durch Alkalien in β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure übergeführt (E., *B.* **16**, 2212). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und 2-Nitro-styrol; daneben entstehen etwas Indigo und Indoxyl (E., *B.* **16**, 2212). Auch beim Kochen mit Eisessig wird Indigo gebildet (E., *B.* **16**, 2212). Beim Behandeln der Lösung des Lactons in Eisessig mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Hydrocarbostyril (Syst. No. 3113) (E., *B.* **16**, 2212). Beim Erwärmen des Lactons mit Ammoniak auf dem Wasserbade entsteht β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure-amid (Bd. X, S. 253) (E., *B.* **16**, 2646; **17**, 2013; BASLER, *B.* **17**, 1497).

Lacton der β-Oxy-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[3-Nitro-phenyl]-β-milchsäurelacton $C_9H_7O_4N = OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (OC und CH durch —O— verbunden). Die Molekulargröße wurde ebullioskopisch festgestellt (EINHORN, Privatmitteilung). — *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Suspension von β-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 522) mit der zur Neutralisation berechneten Menge Sodalösung (PRAUSNITZ, *B.* **17**, 597). — Krystalle. F: 98°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und verd. Alkohol, leichter in Chloroform, absol. Alkohol und Äther. — Geht beim Erwärmen mit Alkalien in β-Oxy-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 253) über. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 3-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478).

Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[4-Nitro-phenyl]-β-milchsäurelacton $C_9H_7O_4N = OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (OC und CH durch —O— verbunden). *B.* Beim Behandeln von 12 Tln. β-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 523) mit einer Lösung von 4 Tln. calcinierter Soda in 100 Tln. Wasser (BASLER, *B.* **16**, 3004). — Spieße (aus absol. Alkohol), Würfel (aus Äther). F: 91,9° (B., *B.* **16**, 3004). Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Äther (B., *B.* **16**, 3004). — Zerfällt bei 100° und auch beim Kochen mit Eisessig in Kohlendioxyd und 4-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) (B., *B.* **16**, 3004). Geht beim Kochen mit Wasser in β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 253) über (B., *B.* **16**, 3006). Verbindet sich mit Bromwasserstoff in Eisessig zu β-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (B., *B.* **16**, 3004). Liefert mit Ammoniak β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-amid (Bd. X, S. 253) (B., *B.* **17**, 1495).

Lacton der β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-β-milchsäurelacton $C_9H_6O_4NCl = OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$ (OC und CH durch —O— verbunden). *B.* Beim Zusatz von Ammoniak zur wäßr. Suspension von β-Brom-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 523) bis zur vollständigen Lösung der Säure (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 157). — Säulen (aus Essigester). Schmilzt bei 147° unter Zersetzung. Löslich in heißem Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol und Ligroin, spurenweise in Chloroform, unlöslich in Äther. — Geht beim Erwärmen mit Kalilauge in die β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 253) über.

2. ***2-Oxo-chroman, 3.4-Dihydro-cumarin, Hydrocumarin, Melilotol*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ O\text{——}CO\end{matrix}$. *V.* Findet sich im Steinklee (Melilotus officinalis) und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen (PHIPSON, *Chem. N.* **32**, 25; *J.* **1875**, 852). — *B.* Bei der trocknen Destillation von Hydro-o-cumarsäure (Melilotsäure, Bd. X, S. 241) (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* **126**, 263; ZWENGER, *A. Spl.* **5**, 105; PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2069). — Tafeln. Riecht bei gewöhnlicher Temperatur ähnlich dem Cumarin, bei höherer Temperatur entwickelt es einen an Zimtöl und Nitrobenzol erinnernden Geruch (Zw., *A. Spl.* **5**, 106). F: 25°; Kp: 272° (Zw.). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Zw.), leicht löslich in Chloroform (FITTIG, HOCHSTETTER, *A.* **226**, 359). — Geht beim Kochen mit Kalilauge (PH., *C. r.* **86**, 830; *J.* **1878**, 797) oder bei längerem Kochen mit Wasser (Zw.) in Hydro-o-cumarsäure über. Beim Versetzen einer Lösung des Hydrocumarins in Schwefelkohlenstoff mit Brom entsteht 6-Brom-hydrocumarin (S. 316) (F., H.). Bei der Einw. von Bromdampf auf Hydrocumarin bei höherer Temperatur entsteht Cumarin (S. 328) (F., H.; vgl. LASCH, *M.* **34** [1913], 1660; MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**,

1666). Beim Behandeln mit konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Hydro-o-cumarsäure-amid (Bd. X, S. 242) (Zw., *A. Spl.* 5, 120). Reagiert mit Hydrazin schon in der Kälte unter Bildung von Hydro-o-cumarsäure-hydrazid (Bd. X, S. 242) (PSCH., EI.).

Oxim $C_9H_9O_2N = C_6H_4<\overset{CH_2\cdot CH_2}{O —— C:N\cdot OH}$. *B.* Beim Behandeln von Cumaroxim (S. 330) mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser (THIEMANN, *B.* 19, 1664). — Flüssig. Nicht flüchtig. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Hydrocumarin gespalten.

6-Brom-2-oxo-chroman, 6-Brom-3.4-dihydro-cumarin, 6-Brom-hydrocumarin $C_9H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LASCH, *M.* 34 [1913], 1662. — *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrocumarin in Schwefelkohlenstoff (FITTIG, HOCHSTETTER, *A.* 226, 362). — Prismen (aus Chloroform). F: 106°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff. — Wird durch längeres Kochen mit Wasser zum größten Teile in β-[5-Brom-2-oxy-phenyl]-propionsäure (vgl. Bd. X, S. 243 Anm.) umgewandelt.

3.4-Dibrom-2-oxo-chroman, Cumarin-dibromid $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_4<\overset{CHBr\cdot CHBr}{O —— CO}$. *B.* Durch Eintragen von 14 Tln. Cumarin (S. 328) in eine Lösung von 16 Tln. Brom in Schwefelkohlenstoff (PERKIN, *Soc.* 23, 368; 24, 37; *A.* 157, 116). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 105° und verliert bei 120° Brom (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 163). Löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol (P., *A.* 157, 116; *Soc.* 23, 369). — Läßt sich durch alkoh. Kali in Bromwasserstoff und 3-Brom-cumarin (S. 331) spalten (P., *Soc.* 24, 38). Beim Kochen mit Wasser wird viel Cumarin regeneriert; daneben entstehen 6-Brom-cumarin und 3.6-Dibrom-cumarin (S. 332) (F., E., *A.* 226, 348).

3.4.6-Tribrom-2-oxo-chroman, 6-Brom-cumarin-dibromid $C_9H_5O_2Br_3$, Formel I. *B.* Durch 10-tägiges Stehenlassen von 6-Brom-cumarin (S. 332) mit Brom in Schwefelkohlenstoff (SIMONIS, WENZEL, *B.* 33, 2327). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 102—105°. Leicht löslich in Äther. — Leicht zersetzlich. Wird von alkoh. Kali in der Kälte in 3.6-Dibrom-cumarin, in der Wärme in 5-Brom-cumaron-carbonsäure-(2) (Formel II) (Syst. No. 2577) übergeführt.

3.4.6.8-Tetrabrom-2-oxo-chroman, 6.8-Dibrom-cumarin-dibromid $C_9H_4O_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 6.8-Dibrom-cumarin (S. 332) und Brom in Schwefelkohlenstoff (SIMONIS, WENZEL, *B.* 33, 1965). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), Nadeln (aus viel Alkohol). F: 162°.

3.4-Dibrom-6-nitro-2-oxo-chroman, 6-Nitro-cumarin-dibromid $C_9H_5O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von dampfförmigem Brom auf 6-Nitro-cumarin (S. 333). (TAEGE, *Ar.* 229, 79). — Prismen (aus Chloroform). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

3. ***4-Oxo-chroman, Chromanon*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<\overset{CO\cdot CH_2}{O —— CH_2}$. Die vom Namen „Chromanon" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

4. ***1-Oxo-isochroman, 3.4-Dihydro-isocumarin*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<\overset{CH_2\cdot CH_2}{CO —— O}$.

3.4-Dibrom-1-oxo-isochroman, Isocumarin-dibromid $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_4<\overset{CHBr\cdot CHBr}{CO —— O}$. *B.* Bei 1-stdg. Stehen von 14 Tln. Isocumarin (S. 333) mit 16 Tln. Brom in Schwefelkohlenstoff (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 208). — Pyramiden. F: 135°.

5. ***3-Oxo-2-methyl-cumaran, 2-Methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{O}>CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2-methyl-cumaron, S. 122.

6. ***3-Oxo-5-methyl-cumaran, 5-Methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-5-methyl-cumaron, S. 123.

5-Methyl-cumaranon-oxim bezw. **3-Hydroxylamino-5-methyl-cumaron** $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(:N \cdot OH) \atop O} \rangle CH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(NH \cdot OH) \atop O} \rangle CH$ s. Syst. No. 2651.

5-Methyl-cumaranon-semicarbazon bezw. **3-Semicarbazino-5-methyl-cumaron** $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \atop O} \rangle CH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \atop O} \rangle CH$ s. Syst. No. 2652.

2.2-Dichlor-3-oxo-5-methyl-cumaran, 2.2-Dichlor-5-methyl-cumaranon $C_9H_6O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sättigen von 5-Methyl-cumaranon (S. 123) in Eisessig mit Chlor (FRIES, FINCK, *B.* 41, 4281). — Blättchen (aus Petroläther). F: 62°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; beständig gegen kalte, wäßrige Natronlauge; beim Erwärmen damit tritt Zersetzung ein; in konz. Schwefelsäure löslich mit schwach gelber Farbe (FR., FI., *B.* 41, 4281). — Gibt mit 5-Methyl-cumaranon beim Kochen in Eisessig den [5-Methyl-cumaron-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2769) (FR., FI., *B.* 41, 4291).

2.2-Dibrom-3-oxo-5-methyl-cumaran, 2.2-Dibrom-5-methyl-cumaranon $C_9H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5 g 5-Methyl-cumaranon in 15 ccm Eisessig, fügt 5 ccm verd. Salzsäure hinzu und versetzt das Ganze mit einer Lösung von 12,5 g Brom in 10 ccm Eisessig (FR., FI., *B.* 41, 4280). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 107°; leicht löslich in Benzol, Eisessig, Äther, löslich in Benzin und Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, unlöslich in Natronlauge (FR., FI., *B.* 41, 4281). — Gibt mit Bleioxyd 6-Oxy-3-methyl-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 957) (FR., FI., *B.* 41, 4281). Gibt mit 5-Methyl-cumaranon beim Kochen in Eisessig den [5-Methyl-cumaron-(2)]-[5-methyl-cumaron-(3)]-indigo (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2769) (FR., FI., *B.* 41, 4291).

3-Oxo-5-methyl-thionaphthendihydrid C_9H_8OS, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen, S. 124.

2.2-Dibrom-3-oxo-5-methyl-thionaphthendihydrid $C_9H_6OBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen (S. 124) und Brom in Schwefelkohlenstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212942; *C.* 1909 II, 1024). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 99°.

7. ***3-Oxo-6-methyl-cumaran, 6-Methyl-cumaranon*** $C_9H_8O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-6-methyl-cumaron, S. 124.

6-Methyl-cumaranon-oxim bezw. **3-Hydroxylamino-6-methyl-cumaron** $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(:N \cdot OH) \atop O} \rangle CH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(NH \cdot OH) \atop O} \rangle CH$ s. Syst. No. 2651.

6-Methyl-cumaranon-semicarbazon bezw. **3-Semicarbazino-6-methyl-cumaron** $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \atop O} \rangle CH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \atop O} \rangle CH$ s. Syst. No. 2652.

2.2-Dichlor-3-oxo-6-methyl-cumaran, 2.2-Dichlor-6-methyl-cumaranon $C_9H_6O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 6-Methyl-cumaranon (S. 124) in Eisessig mit Chlorgas (FRIES, FINCK, *B.* 41, 4283). — Kryställchen (aus Benzin). F: 96°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Wird durch wäßr. Alkalien zersetzt.

3-Oxo-6-methyl-thionaphthendihydrid C_9H_8OS, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-6-methyl-thionaphthen, S. 125.

8. ***3 - Oxo - 7 - methyl - cumaran, 7 - Methyl - cumaranon*** $C_9H_8O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-7-methyl-cumaron, S. 125.

7 - Methyl - cumaranon - oxim bezw. **3 - Hydroxylamino - 7 - methyl - cumaron** $C_9H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_3<^{C(:N\cdot OH)}_{O}>CH_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3<^{C(NH\cdot OH)}_{O}>CH$ s. Syst. No. 2651.

7 - Methyl - cumaranon - semicarbazon bezw. **3-Semicarbazino-7-methyl-cumaron** $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_3<^{C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}_{O}>CH_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3<^{C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)}_{O}>CH$ s. Syst. No. 2652.

9. ***3 - Oxo - 1 - methyl - phthalan, 3 - Methyl - phthalid*** $C_9H_8O_2 = C_6H_4<^{CO}_{CH(CH_3)}>O$. *B.* Man behandelt eine alkal. Lösung von Acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 690) mit Natriumamalgam und versetzt mit Salzsäure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 2205; GIEBE, *B.* **29**, 2533). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Acetophenon-carbonsäure-(2) mit Zink und Salzsäure (GA., MI.). 3-Methyl-phthalid bildet sich spontan beim Aufbewahren der freien 2-[α-Oxy-äthyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 262) (GABRIEL bei GI., *B.* **29**, 2540). Man behandelt Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) mit Methylmagnesiumjodid in Äther und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Salzsäure (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* **38**, 3982). — Dickes Öl. Erstarrt unter 0° und schmilzt bei Handwärme (GA., MI.). Kp_{758}: 275—276° (GABRIEL, *B.* **20**, 2500 Anm.). Mit Wasserdampf flüchtig (GA., MI.). Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (GA., MI.). — Liefert beim Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser 2-[α-Oxy-äthyl]-benzoesäure (GA., MI.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und gelbem Phosphor auf 137° entsteht 2-Äthyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 526) (GI., *B.* **29**, 2534). Beim Einleiten von Chlorgas in das auf 200° erhitzte 3-Methyl-phthalid entsteht 3-Chlor-3-trichlormethyl-phthalid (GI., *B.* **29**, 2541). 3-Methyl-phthalid reagiert nicht mit Cyankalium (GI., *B.* **29**, 2540). Läßt sich durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid in Äther in 3-Methyl-1-methylen-phthalan (S. 63) überführen (MERMOD, SIMONIS, *B.* **41**, 983).

3 - Chlor - 3 - trichlormethyl - phthalid $C_9H_4O_2Cl_4 = C_6H_4<^{CO}_{CCl(CCl_3)}>O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phthalylchloressigsäure (Syst. No. 2619) in Eisessig, neben 3-Dichlormethylen-phthalid (S. 334) (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 386). Durch längeres Einleiten von Chlor bei 200° in 3-Methyl-phthalid (s. o.) oder 2-Äthyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 526) (GIEBE, *B.* **29**, 2541). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 93—94° (Z., C.), 90—91° (GI.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (Z., C.). — Alkoholisches Kali spaltet in Phthalsäure und Chloroform (Z., C.).

6-Brom-3-methyl-phthalid $C_9H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Brom-3-methyl-phthalid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) auf etwa 200° (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **42**, 3386). — Prismen (aus Benzin + Petroläther). F: 62°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Benzin, noch schwerer in Petroläther; unlöslich in Sodalösung, löslich in Ätzalkalien. Aus der alkal. Lösung erhält man beim vorsichtigen Ansäuern eine Säure, die leicht in das 6-Brom-3-methyl-phthalid zurückverwandelt wird.

3-Brom-3-brommethyl-phthalid $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CBr(CH_2Br)}>O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3-Methylen-phthalid (S. 333) in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform (GABRIEL, *B.* **17**, 2523). Man erhitzt ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 693) mit Eisessig-Bromwasserstoff auf 100° und überläßt das Reaktionsprodukt der freiwilligen Verdunstung (GA., *B.* **40**, 73). — Platten (aus Chloroform + Ligroin). F: 99—100° (GA., *B.* **40**, 73), 98—99° (GA., *B.* **17**, 2523). — Zersetzt sich beim Auflösen in Alkohol (GA., *B.* **17**, 2523). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff und 3-Formyl-phthalid (Syst. No. 2479) (GA., *B.* **17**, 2524; vgl. GA., *B.* **40**, 74).

3-Brom-3-dibrommethyl-phthalid $C_9H_5O_2Br_3 = C_6H_4<^{CO}_{CBr(CHBr_2)}>O$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Brommethylen-phthalid (S. 334) mit Brom in Chloroform auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1012). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117,5—118,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

3-Brom-3-tribrommethyl-phthalid $C_9H_4O_2Br_4 = C_6H_4<\overset{CO}{CBr(CBr_3)}>O$. *B.* Durch Einw. von Brom in Chloroform auf 3-Dibrommethylen-phthalid im Sonnenlicht (GABRIEL, *B.* **40**, 83). — Säulen (aus siedendem Essigester). F: 160—161° (Zers.).

6-Nitro-3-methyl-phthalid $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 8 ccm konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 2 g 3-Methyl-phthalid (S. 318) in 8 ccm rauchender Salpetersäure (GIEBE, *B.* **29**, 2542). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol. — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht 5-Amino-2-äthyl-benzoesäure (Bd. XIV, S. 508).

$O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CO}{CH(CH_3)}>O$

3-Chlornitromethyl-phthalid $C_9H_6O_4NCl = C_6H_4<\overset{CO}{CH(CHCl\cdot NO_2)}>O$. *B.* Man löst 2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 704) in Soda, fügt dann überschüssige, konzentrierte Essigsäure und hierauf 10%ige Chromsäurelösung hinzu und erwärmt (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 286). Beim Erwärmen von 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 262) mit Acetylchlorid auf 100° (Z., NEUMANN, *A.* **278**, 207). — Zu Blättern vereinigte Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127° (Z., L.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (Z., L.). — Liefert mit Chlorkalklösung 3-Dichlornitromethyl-phthalid (s. u.) (Z., L.).

3-Dichlornitromethyl-phthalid $C_9H_5O_4NCl_2 = C_6H_4<\overset{CO}{CH(CCl_2\cdot NO_2)}>O$. *B.* Aus 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 723) durch Behandlung mit Chlor in Eisessig und Eingießen in Wasser (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 292). Durch Einw. von konz. Chlorkalklösung auf 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (ZINCKE, SCHARFENBERG, *A.* **268**, 304). Beim Behandeln von 3-Chlornitromethyl-phthalid (s. o.) oder von 3.4-Dioxo-1-chlornitromethyl-isochroman (Syst. No. 2479) mit Chlorkalklösung (Z., L., *A.* **268**, 293). Aus 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 262) beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 196). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 94° (Z., L., *A.* **268**, 293). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (Z., L., *A.* **268**, 293). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160—180° entsteht Homophthalsäure (Bd. IX, S. 857) (Z., N., *A.* **278**, 198). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bildet sich Phthalsäure (Z., L., *A.* **268**, 294). Beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge unter Kühlung entsteht ω.ω-Dichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 692) (Z., L., *A.* **268**, 295). Alkoholische Kaliumacetatlösung liefert beim Erhitzen 3-Dichlormethylen-phthalid (S. 334) (Z., L., *A.* **268**, 294).

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***2⁵-Oxo-2-[hexadien-(2¹.2³)-yl]-furan, ε-Oxo-α-[α-furyl]-α.γ-hexadien***

$C_{10}H_{10}O_2 = \frac{HC{=\!=}CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2 g β-[α-Furyl]-acrolein (S. 305) in 4 g Aceton mit 2 g 10%iger Natronlauge und 80 g Wasser (RÖHMER, *B.* **31**, 283). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 33—34°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{10}H_{11}O_2N = OC_4H_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus ε-Oxo-α-[α-furyl]-α.γ-hexadien und Hydroxylamin (R., *B.* **31**, 283). — Gelbliche Krystalle. F: 122—123°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. ***γ-Phenyl-butyrolacton*** $C_{10}H_{10}O_2 = \frac{H_2C{-\!-}CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* s. bei γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure, Bd. X, S. 267. — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). Rhombisch bipyramidal (GRÜNLING, *A.* **216**, 104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 625). F: 37° (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259), 38° (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 15). Kp: 306° (FI., JAYNE, *A.* **216**, 103); Kp_2: 123° (EIJ.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (FI., JA.). $D^{15,4}$: 1,1554; $D^{99,15}$: 1,1042 (EIJ.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, wenig löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (v. PECHMANN, *B.* **15**, 890). $n_\alpha^{15,4}$: 1,5418; $n_\alpha^{99,15}$: 1,5159 (EIJ.). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht γ-Phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 539) (FI., WOLFF, SHIELDS, *A.* **288**, 204). γ-Phenyl-butyrolacton wird von verd. Natronlauge und Natriumcarbonatlösung in der Kälte nicht angegriffen; beim Kochen entsteht γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (v. PE., *B.* **15**, 890; FI., JA.). Einwirkung

von Ammoniak: Fi., *B.* 17, 202. Beim Schütteln von γ-Phenyl-butyrolacton mit bei 0° gesättigter Salzsäure entsteht γ-Chlor-γ-phenyl-buttersäure; analog verläuft die Reaktion mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (Fi., Morris, *A.* **256**, 158). γ-Phenyl-butyrolacton geht beim Erhitzen mit einem Gemisch von 1 Vol. konz. Salzsäure und 3 Vol. Wasser zum Teil in β-Benzal-propionsäure (Phenylisocrotonsäure, Bd. IX, S. 612) über; mit stärkerer Salzsäure entsteht daneben noch in geringerer Menge γ-Phenyl-γ-[5-oxo-2-phenyl-tetrahydrofuryl-(3)]-buttersäure (Diphenyloktolactonsäure) H_2C—$CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2619) (Fi., Hadorff, *A.* **334**, 119). Reagiert mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von γ.γ-Diphenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 685) (Eij., *C.* **1904** I, 1416). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat entsteht Diphenyldibutolacton H_2C—CH_2 H_2C——$CH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot C$═══$C\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2748) (Fi., Wo., Lesser, *A.* **288**, 193). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 133° (Biedermann, *B.* **24**, 4076; vgl. Fi., *A.* **299**, 4; Fi., Gi., *A.* **299**, 15).

β-Brom-γ-phenyl-butyrolacton $C_{10}H_9O_2Br$ = H_2C—$CHBr$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. Existiert in zwei wohl als Diastereoisomere aufzufassenden Formen.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei kurzem Kochen von β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 540) mit Wasser (Fittig, Obermüller, Schiffer, *A.* **268**, 71). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). Monoklin sphenoidisch (Linck, *A.* **268**, 73; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 625). F: 70°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroin (F., O., Sch.). — Wird durch Kochen mit Wasser in HBr und β-Benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 696) zerlegt (F., O., Sch.). Geht bei der Einw. von verd. Natronlauge quantitativ in β-Benzoyl-propionsäure über; durch viel überschüssige 25%ige Natronlauge entsteht β-Benzoyl-β-[5-oxo-2-phenyl-tetrahydrofuryl-(2)]-propionsäure H_2C—CH_2 / $OC\cdot O\cdot C(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2620) in zwei wohl diastereoisomeren Formen und das Dilacton der Formel $C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$ $C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2769) (Fittig, *A.* **334**, 81; Fi., Stadlmayr, *A.* **334**, 129, 133, 138).

b) Höherschmelzende Form. *B.* Man suspendiert 1 Mol.-Gew. β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure in der 25-fachen Menge Wasser, versetzt mit einer konz. Lösung von ½ Mol.-Gew. Natriumcarbonat und läßt 1 Tag stehen; man filtriert sodann, nimmt den Rückstand in Äther auf, schüttelt mit verd. Natriumcarbonatlösung, entfernt die hierbei entstandene feste Abscheidung und verdampft den Äther; zur völligen Reinigung krystallisiert man aus Schwefelkohlenstoff um (Fittig, Obermüller, Schiffer, *A.* **268**, 78). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). Monoklin prismatisch (Hauthal, *A.* **268**, 81; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 627). F: 76° (F., O., Sch.). — Beim Kochen mit viel Wasser entsteht β-Benzoyl-propionsäure (F., O., Sch.).

β-Jod-γ-phenyl-butyrolacton $C_{10}H_9O_2I$ = H_2C—CHI / $OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf eine Lösung von β-Benzal-propionsäure (Bd. IX, S. 612) in Natriumdicarbonatlösung (Bougault, *A. ch.* [8] **14**, 157, 173). — Krystalle. F: 116°. Schwer löslich in Äther, leichter in Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol.

3. *2-Oxo-4-methyl-chroman, 4-Methyl-3.4-dihydro-cumarin, 4-Methyl-hydrocumarin* $C_{10}H_{10}O_2$ = $C_6H_4 \langle {CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop O\text{———}CO}$.

3.4-Dibrom-2-oxo-4-methyl-chroman, 4-Methyl-cumarin-dibromid $C_{10}H_8O_2Br_2$ = $C_6H_4 \langle {CBr(CH_3)\cdot CHBr \atop O\text{———}CO}$. *B.* Aus 4-Methyl-cumarin (S. 336) und Brom in Schwefelkohlenstoff (Peters, Simonis, *B.* **41**, 831). — Rote Nadeln. Sehr unbeständig. — Geht beim Liegen an Luft oder in Berührung mit Wasser in 3-Brom-4-methyl-cumarin über. Gibt beim Erhitzen mit 30%iger Kalilauge 3-Methyl-cumaron-carbonsäure-(2) $C_6H_4 \langle {C(CH_3) \atop O} \rangle C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2577).

4. *1-Oxo-3-methyl-isochroman, 3-Methyl-3.4-dihydro-isocumarin* $C_{10}H_{10}O_2$ = $C_6H_4 \langle {CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \atop CO\text{—}O}$.

3.4-Dibrom-1-oxo-3-methyl-isochroman, 3-Methyl-isocumarin-dibromid $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_4\langle{}^{CHBr\cdot CBr\cdot CH_3}_{CO——O}$. *B.* Aus 3-Methyl-isocumarin (S. 338) und Brom in Chloroform (GOTTLIEB, *B.* **32**, 967). — Prismatische Säulen (aus Ligroin). Schmilzt bei 64—66° unter Schäumen. Löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Zersetzt sich bei längerem Liegen an der Luft.

5. ***3-Oxo-5.7-dimethyl-cumaran, 5.7-Dimethyl-cumaranon*** $C_{10}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-5.7-dimethyl-cumaron, S. 126.

5.7-Dimethyl-cumaranon-oxim bezw. **3-Hydroxylamino-5.7-dimethyl-cumaron** $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{C(:N\cdot OH)}_{O}\rangle CH_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_2\langle{}^{C(NH\cdot OH)}_{O}\rangle CH$ s. Syst. No. 2651.

6. ***3-Oxo-1-äthyl-phthalan, 3-Äthyl-phthalid*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH(C_2H_5)}\rangle O$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und überschüssigem Äthylmagnesiumjodid in Äther; man zersetzt mit Eis und verd. Salzsäure (MERMOD, SIMONIS, *B.* **41**, 982). Man verdünnt eine Lösung von 45 g Propiophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 701) in Natronlauge mit 800—900 ccm Wasser, versetzt allmählich mit dem doppelten der berechneten Menge Natriumamalgam, läßt stehen und fällt dann die Lösung mit Säure (GOTTLIEB, *B.* **32**, 960). — Gelbliche Krystallmasse. Schmilzt bei ca. 12° zu einem schwer beweglichen Öl (G.). Kp_{760}: 291° (G.), 289° (M., S.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor 2-Propyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 544) (G.).

4.5.6.7-Tetrachlor-3-äthyl-phthalid $C_{10}H_6O_2Cl_4 = C_6Cl_4\langle{}^{CO}_{CH(C_2H_5)}\rangle O$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (BAUER, *Ar.* **247**, 225). — Nahezu farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, schwerer in Petroläther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; fast unlöslich in wäßr. Natronlauge und Sodalösung.

6-Nitro-3-äthyl-phthalid $C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von 3-Äthyl-phthalid in rauchender Salpetersäure und kurzes Erwärmen der Mischung (GOTTLIEB, *B.* **32**, 961). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 63—64° unter schwachem Schäumen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Ligroin.

3-Nitro(?)-3-[α-nitro-äthyl]-phthalid $C_{10}H_8O_6N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(NO_2)[CH(NO_2)\cdot CH_3]}\rangle O$ (?). — Vgl. hierzu S. 339.

7. ***3-Oxo-1.1-dimethyl-phthalan, 3.3-Dimethyl-phthalid*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(CH_3)_2}\rangle O$. *B.* Durch Oxydation von o-Isopropyl-toluol (Bd. V, S. 419) mit Kaliumpermanganat, neben viel Oxalsäure (SPRINKMEYER, *B.* **34**, 1952). Aus Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und Zinkdimethyl; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (OSSIPOW, RJASANTZEW, *Bl.* [3] 1, 167). Bei 7—8-tägigem Erhitzen von 100 g Phthalsäureanhydrid mit 200 g Methyljodid und Zinkstaub unter Druck; man pulverisiert das Reaktionsprodukt, destilliert es mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Äther aus (KOTHE, *A.* **248**, 57). Beim allmählichen Eintragen von Phthalsäureanhydrid in eine äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid unter Kühlung; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Schwefelsäure (BAUER, *B.* **37**, 735). — Tafeln (aus Wasser). F: 67—68° (K.; B.), 68° (O., R.). Kp: 274—275° (B.), 270—271° (K.); Kp_{25}: 159—160° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser; löslich in Natronlauge (B.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer, stets schwach sauer gehaltener Lösung entsteht 2-[α-Oxy-isopropyl]-benzaldehyd (Dimethylhydrophthalid) (Bd. VIII, S. 121) (K.). Eintägiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor führt zu 2-Isopropyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 546) (K.). Beim Erwärmen mit konz. Kalilauge erhält man das Kaliumsalz der 2-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 271) (K.). Durch 2-stdg. Erhitzen mit Kaliumcyanid auf 250—260°, Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Wasser und mehrstündiges Erhitzen des stark mit Schwefelsäure angesäuerten wäßr. Filtrats auf dem Wasserbad erhält man 2-Isopropenyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 618) (K.).

4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-dimethyl-phthalid $C_{10}H_6O_2Cl_4 = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus Methylmagnesiumjodid und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) in Gegenwart von Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (BAUER, *Ar.* **247**, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther, nahezu unlöslich in Wasser und wäßr. Natronlauge.

6-Nitro-3.3-dimethyl-phthalid [1]) $C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3-Dimethyl-phthalid und rauchender Salpetersäure (BAUER, *B.* **37**, 736). — Verfilzte Nadeln (aus Petroläther). F: 131—132°.

$O_2N\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\\C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>O$

4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-δ-valerolacton*** $C_{11}H_{12}O_2 = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ OC—O—CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$.

γ-Jod-δ-phenyl-δ-valerolacton $C_{11}H_{11}O_2I = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CHI\\ OC—O—CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf eine Lösung von γ-Benzal-buttersäure (Bd. IX, S. 620) in Natriumdicarbonatlösung (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 157, 176). — Gelbliche Krystalle. F: 103°. Schwer löslich in Alkohol. — Regeneriert bei Behandlung mit Zink und Essigsäure γ-Benzal-buttersäure.

2. ***γ-Benzyl-butyrolacton, δ-Phenyl-γ-valerolacton*** $C_{11}H_{12}O_2 = \begin{smallmatrix}H_2C——CH_2\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Man reduziert δ-Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 708) mit Natriumamalgam in stets schwach alkalisch gehaltener Lösung, säuert sodann mit Schwefelsäure schwach an und kocht das erhaltene Öl mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (FITTIG, STERN, *A.* **268**, 91). Aus γ-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 556) beim Kochen mit viel Wasser oder beim Schütteln mit Sodalösung (F., ST., *A.* **268**, 93; F., PERRIN, *A.* **283**, 320). — Tafeln (aus Chloroform). F: 33°; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Ligroin (F., ST.). — Gibt beim Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser die Salze der γ-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (Bd. X, S. 275) (F., ST.).

β-Brom-γ-benzyl-butyrolacton, β-Brom-δ-phenyl-γ-valerolacton $C_{11}H_{11}O_2Br = \begin{smallmatrix}H_2C——CHBr\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Man läßt β.γ-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 556) mit einer konz. Sodalösung (auf 1 Mol.-Gew. Säure ca. $^3/_4$ Mol.-Gew. Soda) 1 Tag stehen (FITTIG, STERN, *A.* **268**, 86). — Nadeln (aus Chloroform und etwas Ligroin). F: 139—140° (Zers.); leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin (F., ST.). — Beim Kochen mit viel Wasser entstehen δ-Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 708) und γ-Benzyl-$Δ^{α.β}$-crotonlacton (S. 340) (F., ST.; vgl. F., PERRIN, *A.* **283**, 335; THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 132).

β-Jod-γ-benzyl-butyrolacton, β-Jod-δ-phenyl-γ-valerolacton $C_{11}H_{11}O_2I = \begin{smallmatrix}H_2C——CHI\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf eine Lösung von γ-Benzyl-vinylessigsäure (Bd. IX, S. 621) in Natriumdicarbonatlösung (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 157, 171). — Gelbliche Krystalle. F: 83°. — Gibt mit Zink und Essigsäure γ-Benzyl-vinylessigsäure. Wird durch Natronlauge in δ-Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 708) übergeführt. Mit Ammoniumsulfit entsteht das Ammoniumsalz der γ-Benzyl-butyrolacton-β-sulfonsäure (Syst. No. 2632).

3. ***1-Methyl-3-α-furyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{11}H_{12}O_2 = \begin{smallmatrix}HC——CH\\ HC\cdot O\cdot C\cdot HC\end{smallmatrix}<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2——CO\end{smallmatrix}>CH$. *B.* Beim Kochen von 10 g 1-Methyl-3-α-furyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 2626) mit 10 g Ätzkali, gelöst in 150 g Wasser (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 246; *B.* **35**, 394 Anm.). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 153—154°; D_4^{16}: 1,1056; n_D^{16}: 1,5354 (K., *A.* **303**, 246).

Oxim $C_{11}H_{13}O_2N = OC_{11}H_{12}:N\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-3-α-furyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und salzsaurem Hydroxylamin unter Hinzufügen von konz. Kalilauge (K., *A.* **303**, 247).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I 1910] erschienenen Arbeit von BARGELLINI, FORLÌ-FORTI, *G.* **40** II, 76, 78.

— Krystalle (aus Äther-Alkohol). F: 96—98°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Ligroin, Benzol sowie in kaltem Chloroform und Eisessig.

4. ***γ-Methyl-γ-phenyl-butyrolacton, γ-Phenyl-γ-valerolacton*** $C_{11}H_{12}O_2$ = H_2C——CH_2 / $OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt auf Lävulinsäure-äthylester (Bd. III, S. 675) Phenylmagnesiumbromid in wasserfreiem Äther einwirken, versetzt nach 36 Stdn. mit verd. Essigsäure, äthert das Reaktionsprodukt aus, verseift es mit alkoh. Kali und säuert an (Grignard, *C. r.* 135, 629; *A. ch.* [7] 27, 562). — Gelbliche, wenig bewegliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 168° bis 170°. $D_4^{17,4}$: 1,1173; $n_D^{17,4}$: 1,5300.

5. ***β-Methyl-γ-phenyl-butyrolacton*** $C_{11}H_{12}O_2$ = H_2C——$CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt β-Benzal-buttersäure (Bd. IX, S. 622) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und erwärmt sodann das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt (nicht rein erhaltene Bromphenylisovaleriansäure) mit Soda (Fittig, Liebmann, *A.* 255, 271). — Gelbliches Öl. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser γ-Oxy-γ-phenyl-isovaleriansäure (Bd. X, S. 276).

6. ***γ-Methyl-α-phenyl-butyrolacton, α-Phenyl-γ-valerolacton*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot HC$——CH_2 / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von α-Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 709) mit Natriumamalgam und Ansäuern der Lösung (Weltner, *B.* 17, 73). — Öl. Mit Wasserdampf nicht oder nur sehr schwer flüchtig. — Gibt mit Kalkwasser γ-Oxy-α-phenyl-n-valeriansäure (Bd. X, S. 276).

7. ***δ-Phenyl-β-valerolacton*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (OC und CH durch —O— verbunden).

δ oder γ-Brom-δ-[4-nitro-phenyl]-β-valerolacton $C_{11}H_{10}O_4NBr$ = $OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (OC und CH durch —O— verbunden) oder $OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (OC und CH durch —O— verbunden). *B.* Man neutralisiert die in Wasser suspendierte β.δ- oder β.γ-Dibrom-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 557) mit Soda und filtriert; aus dem Filtrate scheidet sich nach 24 Stdn. das Lacton ab (Einhorn, Gehrenbeck, *A.* 253, 372). — Täfelchen. F: 146°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol. — Geht beim Behandeln mit überschüssiger Sodalösung in das Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-styryl]-propionsäure (S. 340) über.

8. Derivat eines ***δ-Phenyl-valerolactons*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot C_4H_7<^{CO}_{O}$ ***von ungewisser Konstitution.***

Lacton $C_{11}H_{10}O_2Br_2$ = $C_6H_5\cdot C_4H_5Br_2<^{CO}_{O}$. *B.* Aus dem bei 60° schmelzenden ungesättigten Lacton $C_{11}H_{10}O_2$ (S. 340, No. 4) und Brom in Chloroform bei hellem Tageslicht (Fittig, Perrin, *A.* 283, 334). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 99—100°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

9. ***2-Oxo-4.7-dimethyl-chroman, 4.7-Dimethyl-3.4-dihydro-cumarin, 4.7-Dimethyl-hydrocumarin*** $C_{11}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-buttersäure (Bd. X, S. 278) (Fries, Fickewirth, *A.* 362, 44). — Öl. — Regeneriert beim Erwärmen mit Alkalien die Säure.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $CH(CH_3)$—CH_2—CO—O]

10. ***3-Oxo-1-propyl-phthalan, 3-Propyl-phthalid*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)}>O$. *B.* Durch Einw. von Propyljodid auf ein Gemenge von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur (Gucci, *R. A. L.* [5] 7 I, 215; *G.* 28 I, 297). — Öl von sellerieähnlichem Geruch. Kp_{220}: 243° bis 247°; Kp_{755}: 293—297° (Zers.). Flüchtig mit Wasserdampf. — Bei der Ätznatronschmelze treten Benzoesäure und Buttersäure auf.

11. ***3-Oxo-1-isopropyl-phthalan, 3-Isopropyl-phthalid*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CH[CH(CH_3)_2]}>O$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid, Isopropyljodid und Zinkstaub,

neben Phthalsäure-diisopropylester (Bd. IX, S. 798) (GUCCI, *G.* **28** II, 504). Durch Reduktion von 2-Isobutyryl-benzoesäure (Bd. X, S. 712) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung; man säuert mit Salzsäure an (G., *G.* **28** II, 506). — Besitzt sellerieähnlichen Geruch (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 1424). Kp_{160}: 225—229° (G., *G.* **28** II, 506). — Gibt beim Schmelzen mit Alkali Benzoesäure und Isobuttersäure (G., *R. A. L.* [5] **10** I, 474).

12. ***3-Oxo-1.1.5-trimethyl-phthalan, 3.3.6-Trimethyl-phthalid***, Cannabinolacton[1]) $C_{11}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Jod-3.3.6-trimethyl-phthalid (s. u.) mit Natriumamalgam in alkoh. Kalilauge (WOOD, SPIVEY, EASTERFIELD, *Soc.* **75**, 33). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 126°. D_{20}^{20}: 1,0833. — Liefert beim Kochen mit alkal. Permanganatlösung 3.3-Dimethyl-phthalid-carbonsäure-(6) (Syst. No. 2619). Gibt bei der Kalischmelze m-Toluylsäure (Bd. IX, S. 475) und Isophthalsäure (Bd. IX, S. 832).

(Formel: CH_3·C₆H₃<CO / C(CH₃)₂>O)

5-Jod-3.3.6-trimethyl-phthalid, Jodcannabinolacton[1]) $C_{11}H_{11}O_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 5-Amino-3.3.6-trimethyl-phthalid (Syst. No. 2643) mit Natriumnitrit und Salzsäure und kocht die Diazoniumlösung mit Jodkaliumlösung (W., S., E., *Soc.* **75**, 33). — Krystalle. F: 137,5°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

(Formel: CH_3, I am Benzolring; CO, C(CH₃)₂, O)

5-Nitro-3.3.6-trimethyl-phthalid, Nitrocannabinolacton, „Oxycannabin"[1]) $C_{11}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (WOOD, SPIVEY, EASTERFIELD, *Soc.* **75**, 30). — *B.* Beim Erhitzen des Harzes von Cannabis indica mit Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbad (BOLAS, FRANCIS, *Soc.* **22**, 417; *Z.* **1870**, 86). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Cannabinol (Syst. No. 4865) (DUNSTAN, HENRY, *Chem. N.* **77**, 114). Durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure (D: 1,42) zu einer Lösung von Cannabinol in Eisessig bei 100° und nachfolgendes Kochen der Lösung (W., S., E.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176° (B., F.), 178° (W., S., E.), 182° (D., H.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (W., S., E.). Sublimiert unverändert (W., S., E.). Unlöslich in kaltem Alkali; löst sich in kochendem Alkali und wird aus der Lösung durch Mineralsäure wieder gefällt (W., S., E.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 5-Amino-3.3.6-trimethyl-phthalid (Syst. No. 2643) (W., S., E.). Beim Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure auf 185° entstehen 5-Nitro-3.3-dimethyl-phthalid-carbonsäure-(6) (Syst. No. 2619) und 5-Nitro-trimellitsäure[2]) (F: 228—230°) (W., S., E.).

(Formel: CH_3, O_2N am Benzolring; CO, C(CH₃)₂, O)

5. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***δ-Methyl-β-phenyl-δ-valerolacton, β-Phenyl-δ-caprolacton*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $H_2C·CH(C_6H_5)·CH_2$ / OC——O——CH·CH₃. *B.* s. bei δ-Oxy-β-phenyl-n-capronsäure, Bd. X, S. 283. — Kp_{20}: 190—192°; leicht löslich in Alkohol, reichlich in heißem Wasser; beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit verd. Natronlauge entsteht δ-Oxy-β-phenyl-n-capronsäure (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 329).

2. ***γ-Methyl-β-benzyl-butyrolacton, β-Benzyl-γ-valerolacton*** $C_{12}H_{14}O_2$ = H_2C——$CH·CH_2·C_6H_5$ / OC·O·CH·CH₃. *B.* s. bei γ-Oxy-β-benzyl-n-valeriansäure, Bd. X, S. 283. — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 86°; destillierbar; sehr leicht löslich in Toluol, schwer in heißem Wasser; wird durch kalte Sodalösung nicht verändert; geht durch Kochen mit Alkalilauge oder Barytwasser in γ-Oxy-β-benzyl-n-valeriansäure über (ERDMANN, *A.* **254**, 214).

3. ***β-Äthyl-γ-phenyl-butyrolacton*** $C_{12}H_{14}O_2$ = H_2C——$CH·C_2H_5$ / OC·O·CH·C₆H₅. *B.* Aus β-Benzoyl-n-valeriansäure (Bd. X, S. 716) durch Reduktion mit Natriumamalgam und Ansäuern der Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Kp_2:

---

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CAHN, *Soc.* **1930**, 986; **1931**, 630; **1932**, 1342; BERGEL, *A.* **482**, 55; BERGEL, VÖGELE, *A.* **493**, 250.

[2]) Die von SCHULTZ, *B.* **42**, 3606 als 5-Nitro-trimellitsäure beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 175° (Bd IX, S. 978) ist nach CAHN, *Soc.* **1932**, 1343 eine Nitrodimethylbenzoesäure oder Nitromethylphthalsäure gewesen.

165°. $D^{95,1}$: 1,0525. Sehr wenig löslich in Petroläther. $n_{\alpha}^{95,1}$: 1,5071. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 170—180° entsteht β-Benzyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 565).

4. ***α-Äthyl-γ-phenyl-butyrolacton*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot HC\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Äthyl-phenacyl-essigsäure (Bd. X, S. 715) durch Reduktion mit Natriumamalgam und Ansäuern der Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259). — Krystalle (aus Äther). F: 30°. $D^{13,5}$: 1,092. $n_{\alpha}^{13,5}$: 1,5243.

5. ***α.α-Dimethyl-β-phenyl-butyrolacton*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{——}C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

β-Brom-α.α-dimethyl-β-phenyl-butyrolacton $C_{12}H_{13}O_2Br$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot BrC\text{——}C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von β.γ-Dibrom-α.α-dimethyl-β-phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 565) unter 30 mm Druck (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 41; *Bl.* [3] **35**, 1001). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 131°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck völlig. Liefert bei 2-stdg. Kochen mit der 4-fachen Menge Chinolin α.α-Dimethyl-β-phenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 343).

6. ***Lacton der β-Oxy-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ (OC und CH über —O— verbunden).

Lacton der β-Oxy-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{13}O_4N$ = $OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(CH_3)_2$ (OC und CH über —O— verbunden). *B.* Man löst β-Brom-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 566) in soviel Soda, daß die Lösung eben alkalisch wird und läßt 12 Stdn. stehen (EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2021). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwieriger in Ligroin. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und [2-Nitro-4-isopropyl-phenyl]-äthylen (Bd. V, S. 499). Wird von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in β-Oxy-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 285) übergeführt. Bei kurzem Erhitzen mit in Eisessig gelöster Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht β-Brom-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure. Beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak erhält man β-Oxy-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure-amid (Bd. X, S. 285).

7. ***3-Oxo-1-butyl-phthalan, 3-Butyl-phthalid*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CH([CH_2]_3\cdot CH_3) \end{matrix}>O$. *B.* Aus 2-[α-Oxy-n-amyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 284) durch spontane Wasserabspaltung, besonders leicht in Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **6** I, 369; *B.* **30**, 1429). — Öl. Riecht sellerieartig. Kp_{15}: 177—178°.

8. ***3-Oxo-1.1-diäthyl-phthalan, 3.3-Diäthyl-phthalid*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ C(C_2H_5)_2 \end{matrix}>O$. *B.* Man läßt Äthylmagnesiumbromid auf Phthalsäure (Bd. IX, S. 791) in äther. Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Salzsäure (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3724). Läßt sich ähnlich auch aus Äthylmagnesiumhaloid und Phthalsäurediäthylester erhalten (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1455). Durch allmähliches Eintragen von Zinkdiäthyl (Bd. IV, S. 672) in mit Benzol vermischtes Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (WISCHIN, *A.* **143**, 260; OSSIPOW, RJASANTZEW, *Bl.* [3] **1**, 166). Bei längerem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit Äthyljodid und Zinkstaub im Wasserbad (KOTHE, *A.* **248**, 67) bei einem Überdruck von 3 cm Quecksilber (GUCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 296). Bei allmählichem Eintragen von Phthalsäureanhydrid in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumjodid unter Kühlung; man zersetzt mit verd. Schwefelsäure (BAUER, *B.* **37**, 735). — Tafeln (aus Äther), Pyramiden (aus Petroläther). Riecht fruchtartig (WI.). Ditetragonal bipyramidal (FRIEDLÄNDER, *J.* **1882**, 366; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 712). F: 54,5° (SI., AR.), 54° (O., RJ.), 52° (WI.). Kp: 250° (O., RJ.); Kp_{310}: 210—214° (Ko.), 209—216° (GU.); Kp_{20}: 152° (SI., AR.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (WI.). — Beim Erhitzen mit Ätznatron unter Zusatz von Wasser entstehen Diäthylketon (Bd. I, S. 679) und Benzoesäure (GU.)

5.6-Dibrom-3.3-diäthyl-phthalid $C_{12}H_{12}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Äthylmagnesiumbromid auf 4.5-Dibrom-phthalsäure (Bd. IX, S. 822) in äther. Lösung einwirken und

(Formel: Br, Br am Benzolring; $-CO-O-C(C_2H_5)_2-$)

zersetzt sodann das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Salzsäure (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3726). — Rhomben (aus Äther). F: 103°.

6-Nitro-3.3-diäthyl-phthalid $C_{12}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAUER, *B.* **41**, 503. — *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 3.3-Diäthyl-phthalid (BAUER, *B.* **37**, 736). — Gelbliche Nadeln. F: 103—104° (B., *B.* **37**, 736).

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO}_{C(C_2H_5)_2}> O$

6. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}O_2$.

1. *δ-Methyl-γ-benzyl-δ-valerolacton, γ-Benzyl-δ-caprolacton* $C_{13}H_{16}O_2$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ / $OC—O—CH \cdot CH_3$. *B.* s. bei δ-Oxy-γ-benzyl-n-capronsäure, Bd. X, S. 286. — Nädelchen. F: 54—56°; Kp_{15}: 216—218°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin (FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 129). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser δ-Oxy-γ-benzyl-n-capronsäure.

2. *β.β-Dimethyl-α-benzyl-butyrolacton* $C_{13}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC——C(CH_3)_2$ / $OC \cdot O \cdot CH_2$ (?). *B.* s. bei γ-Oxy-β.β-dimethyl-α-benzyl-buttersäure (?), Bd. X, S. 286. Entsteht auch bei der Einw. von alkoh. Kali auf Zimtisobutyraldol (Bd. VIII, S. 137) (MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1133). — Krystalle (aus Äther). F: 89—90°. Kp: 343—345°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Kalilauge.

3. *1-Oxo-6-methyl-4-tert.-butyl-phthalan, 6-Methyl-4-tert.-butyl-phthalid* $C_{13}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568. — *B.* Man oxydiert 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-acetophenon (Bd. VII, S. 342) mit der zur Bildung von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure berechneten Menge Kaliumpermanganat in Gegenwart von Alkali bei einer 70° übersteigenden Temperatur, filtriert, säuert das Filtrat an und gibt das hierbei ausgeschiedene dicke Öl in kleinen Mengen zu kochender 40—50%iger Schwefelsäure unter gleichzeitiger Zugabe von Zinkstaub; man filtriert erneut, zieht den Rückstand mit Sodalösung aus, fällt die gelösten Säuren wieder aus und erhitzt sodann das getrocknete Säuregemisch auf 200°; durch Behandeln der Schmelze mit Sodalösung gehen 4-tert.-Butyl-phthalid-carbonsäure-(6) (Syst. No. 2619) und 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 570) in Lösung, während 6-Methyl-4-tert.-butyl-phthalid ungelöst bleibt (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1347). — Krystallinische Masse. Riecht schwach nach Benzaldehyd; F: 85,5°; Kp: 275°; schwer löslich in Wasser, leicht in allen organischen Lösungsmitteln (B.-T., *B.* **31**, 1347). — Bei der Einw. von 100%iger Salpetersäure entstehen zwei Mononitroderivate $C_{13}H_{15}O_4N$, von denen das in Alkohol leicht lösliche bei 154°, das in Alkohol schwerer lösliche bei 181° schmilzt (B.-T., *B.* **31**, 1347).

$(CH_3)_3C$; $CH_3 \cdot C_6H_2 <^{CH_2}_{CO}> O$

7. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{18}O_2$.

1. *3-Oxo-1.1-dipropyl-phthalan, 3.3-Dipropyl-phthalid* $C_{14}H_{18}O_2$ = $C_6H_4 <^{CO}_{C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2}> O$. *B.* Aus Propylmagnesiumchlorid und Phthalsäureanhydrid in Äther (BAUER, *Ar.* **247**, 223). Aus Propylmagnesiumbromid und Phthalsäure in Äther (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3726). — Prismatische Krystalle (aus Petroläther). F: 76° (B.), 68° (S., A.). Kp_{12}: 170° (S., A.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (B.).

2. *3-Oxo-1.1-diisopropyl-phthalan, 3.3-Diisopropyl-phthalid* $C_{14}H_{18}O_2$ = $C_6H_4 <^{CO}_{C[CH(CH_3)_2]_2}> O$. *B.* Aus Isopropylmagnesiumjodid und Phthalsäureanhydrid in Äther (BAUER, *Ar.* **247**, 224). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwer in Ligroin.

8. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{20}O_2$.

1. *α-Isoamyl-γ-phenyl-butyrolacton* $C_{15}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC——CH_2$ / $OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Oxy-α-isoamyl-γ-phenyl-äthylmalonsäure (Bd. X, S. 519) (PAAL, HOFFMANN, *B.* **23**, 1504). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Siedet gegen 240° bei 30 mm Druck.

2. ***Alantolacton*** $C_{15}H_{20}O_2$ [1]). *V.* In der Wurzel von Inula Helenium (GERHARDT, *A.* **34**, 192; **52**, 389; KALLEN, *B.* **9**, 155), neben wenig Isoalantolacton (K., *B.* **6**, 1507; BREDT, POSTH, *A.* **285**, 357 Anm. 12; SPRINZ, *B.* **34**, 775). — *Darst.* Man destilliert die zerkleinerte Wurzel von Inula Helenium mit Wasserdampf, trennt den festen Teil des Destillats von dem flüssigen, krystallisiert ihn aus Alkohol um und unterwirft ihn sodann der Vakuumdestillation (B., P., *A.* **285**, 356 Anm. 11, 357). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822). F: 76°; Kp_{10}: 192°; flüchtig mit Wasserdampf (B., P.). Kaum löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Eisessig und Benzol; unlöslich in kalter Natriumcarbonatlösung (B., P.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Suspension Dihydroalantolsäure (Bd. X, S. 40) (B., P.). Bei der Zinkstaubdestillation entstehen Propylen, Naphthalin und die beiden Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (Kp_{10}: 93—94°) (Bd. V, S. 444) und $C_{12}H_{18}$ (Kp_{10}: 122°) (Bd. V, S. 451) (B., P.). Bei der Destillation mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd entstehen die beiden Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$ (Kp_{10}: 132°) (Bd. V, S. 504) und $C_{13}H_{16}$ (Kp_{10}: 152°) (Bd. V, S. 525), welche beide leicht in Naphthalin übergeführt werden können (B., P.). Alantolacton gibt mit Alkalilauge die Salze der Alantolsäure (Bd. X, S. 287) (K., *B.* **9**, 155; B., P.). Leitet man Chlorwasserstoff in die gekühlte äther. Lösung des Alantolactons, so entsteht Alantolacton-mono-hydrochlorid (S. 308); in absolut-alkoholischer Lösung erhält man unter den gleichen Bedingungen Alantolacton-bis-hydrochlorid (S. 305); analog reagiert Bromwasserstoff unter Bildung von Alantolacton-mono-hydrobromid und Alantolacton-bis-hydrobromid (B., P.). Alantolacton liefert mit alkoh. Ammoniak das Amid der Alantolsäure (Bd. X, S. 288) (K., *B.* **9**, 155; B., P.). Erhitzt man eine alkoh. Lösung des Alantolactons mit einer wäßr. Kaliumcyanidlösung am Rückfluß, so entsteht Hydroalantolactoncarbonsäurenitril (Syst. No. 2619) (B., K., *A.* **293**, 355). Ist im Handel unter den Namen Helenin und Alantcampher bekannt (GILDEMEISTER-HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. I [Miltitz 1928], S. 657).

3. ***Isoalantolacton*** $C_{15}H_{20}O_2$ [1]). *V.* s. oben bei Alantolacton. — *Darst.* Man extrahiert die Wurzel von Inula Helenium mit heißem Alkohol und krystallisiert die erhaltene Substanz erst aus gewöhnlichem, dann mehrmals aus absol. Alkohol um, wobei Alantolacton in der Mutterlauge bleibt (KALLEN, *B.* **6**, 1507; vgl. GERHARDT, *A.* **34**, 193). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 115° (SPRINZ, *B.* **34**, 776). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, absol. Alkohol, schwerer in 90%igem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser (SP.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Suspension entsteht Dihydroisoalantolsäure (Bd. X, S. 41) (SP.). Liefert mit Chlorwasserstoff in äther. Lösung Isoalantolacton-mono-hydrochlorid (S. 308), in absolut-alkoholischer Lösung Isoalantolacton-bis-hydrochlorid (S. 305) (SP.). Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Isoalantolsäure; beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung entsteht das Amid der Isoalantolsäure (Bd. X, S. 288) (SP.).

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_9H_6O_2$.

1. ***4-Oxo-[1.4-chromen], 2.3-Benzo-pyron-(4), Chromon*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH}_{O-CH}$. Die vom Namen „Chromon" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert [2]). — *Literatur:* H. SIMONIS, Die Chromone (AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XXIV [Stuttgart 1917], S. 313). — *B.* Beim Erhitzen von Chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2619) im Vakuum (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1185) oder bei gewöhnlichem Druck über ihren Schmelzpunkt (HEYWANG, v. KOSTANECKI,

---

1) Zur Frage der Konstitution des Alantolactons und des Isoalantolactons vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von RUZICKA, VAN MELSEN, *Helv. chim. Acta* **14**, 397; RU., PIETH, *Helv. chim. Acta* **14**, 1090; HANSEN, *B.* **64**, 67, 934. Nach RU., PIETH, REICHSTEIN, EHMANN, *Helv. chim. Acta* **16**, 268, sind die beiden Lactone keine einheitlichen Substanzen.

2) Vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. II, Tl. III [Berlin-Leipzig 1920], S. 725. — Bezifferung nach BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 472:



B. **35**, 2889). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59° (R., St.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol (R., St.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blauviolett (R., St.). — Wird durch Kochen mit Natriumäthylatlösung in 2-Oxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 85) und Ameisensäure gespalten (H., v. K.). — $2C_9H_6O_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (R., *Soc.* **81**, 421).

2. ***2-Oxo-[1.2-chromen], 5.6-Benzo-pyron-(2), Cumarin*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{O-CO}$. Die vom Namen „Cumarin" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert [1]). — *Literatur*: H. Simonis, Die Cumarine [Stuttgart 1916].

(Schema: Ring mit Bezifferung 5, 6, 7, 8; CH 4, CH 3, CO 2, O 1)

V. In den Tonkabohnen (den Samen von Dipteryx odorata) (Boullay, Boutron-Charlard, *Journal de pharmacie et des sciences accessoires* **11** [1825], 485; *Berzelius' Jahresber.* 7, 237; vgl. Vogel, *Gilberts Annalen der Physik* **64** [1820], 163). In den Blüten des Steinklees (Melilotus officinalis) (Fontana, *Pharm. Centralbl.* **1833**, 684; *Berzelius' Jahresber.* **14**, 311; Guillemette, *Journal de pharmacie et des sciences accessoires* **21** [1835], 172; *A.* **14**, 324; Zwenger, Bodenbender, *A.* **126**, 257). In den Blättern des Riesenklees (Melilotus albus) (Reinsch, *J.* **1867**, 439). In den Schoten von Melilotus infesta (Valeur, *C.* **1909** I, 394). In der Hirschzunge (Liatris odoratissima) (Procter, *J.* **1860**, 486; Wood, *J.* **1882**, 1173; vgl. Schimmel & Co., Bericht April **1900**, S. 66). Im Kraut von Waldmeister (Asperula odorata) (Kosmann, *Journ. de pharm. et de chim.* [3] **5**, 393; *A.* **52**, 387). Im wohlriechenden Wiesengras (Anthoxanthum odoratum) (Bleibtreu, *A.* **59**, 197). Im Kraut von Orchis fusca (G. Bley, C. Bley, *J.* **1857**, 484). In den Fahamblättern (Angraecum fragrans) (Gobley, *Journ. de pharm. et de chim.* [3] **17**, 348; *A.* **76**, 354). In der wilden Vanille (Achlys triphylla) (Bradley, *Am. Soc.* **29**, 606). An der Oberfläche der Samen von Myroxylon Pereirae (Tschirch, Germann, *Ar.* **234**, 641). Im Lavendelöl (Schimmel & Co., *C.* **1900** II, 969; **1903** I, 1086). Weiteres über das Vorkommen von Cumarin in Pflanzen s. bei Simonis, Die Cumarine, S. 54; Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. I [Miltitz 1928], S. 652. Zur Frage, ob das Cumarin in freiem oder gebundenem Zustande in der lebenden Pflanze vorkommt, vgl. Simonis, Die Cumarine, S. 55; Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl. [Jena 1921], Bd. III, S. 473; v. Lingelsheim, Festschrift für A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 151; Gildemeister-Hoffmann, Bd. I, S. 653.

B. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) mit konz. Schwefelsäure oder mit Zinkchlorid (v. Pechmann, *B.* **17**, 929). Durch 6-stdg. Erhitzen von 61 g Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) mit 102 g Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 180° und Destillation des Reaktionsproduktes (Reychler, *Bl.* [3] **17**, 516). Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd (Bd. VIII, S. 40) mit Essigsäureanhydrid (Perkin, *Soc.* **21**, 53; *A.* **147**, 230; vgl. Fittig, *Z.* **1868**, 595; Fittig, Bieber, *A.* **153**, 359). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Perkin, *B.* **8**, 1599; Gnehm, *B.* **14**, 262), neben Acetylcumarsäure (Bd. X, S. 290) (Tiemann, Herzfeld, *B.* **10**, 284). Beim Kochen von Acetylsalicylaldehyd (Bd. VIII, S. 44) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Per., *Soc.* **21**, 185; *A.* **148**, 206). Beim Stehenlassen des Eisenchlorid-Doppelsalzes des Benzopyryliumchlorids (S. 122) an feuchter Luft (Decker, v. Fellenberg, *A.* **364**, 22). Bei mehrtägiger Ultraviolett-Bestrahlung von o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288) in benzolischer oder methylalkoholischer Lösung (Stoermer, *B.* **42**, 4867). Bei 24-stdg. Stehenlassen von o-Cumarsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (Fittig, Ebert, *A.* **226**, 351). Beim Erhitzen von Acetylcumarsäure über ihren Schmelzpunkt (Tie., He., *B.* **10**, 287). Beim Schmelzen von Dicumarsäure (Bd. X, S. 570) (Ström, *B.* **37**, 1384). Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes Hydrocumarin (S. 315) (Fittig, Hochstetter, *A.* **226**, 360; vgl. Lasch, *M.* **34** [1913], 1660; Meyer, Beer, Lasch, *M.* **34**, 1666). Beim Behandeln von 4-Chlor-cumarin (S. 331) oder 4-Brom-cumarin (S. 332) mit Alkohol und Zinkstaub (Anschütz, *A.* **367**, 202). Aus Cumarin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) beim Erhitzen (Stuart, *Soc.* **49**, 367). Durch trockne Destillation des Silbersalzes der Cumarin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 2619) (v. Pechmann, v. Krafft, *B.* **34**, 423).

Darst. Man erhitzt fein zerschnittene Tonkabohnen mit dem gleichen Vol. 80%igen Alkohols längere Zeit nahe zum Sieden, filtriert und behandelt den Rückstand nochmals mit Alkohol; man engt die alkoh. Auszüge bis zur beginnenden Trübung ein, versetzt mit dem vierfachen Volumen Wasser, kocht noch einmal auf und filtriert (Wöhler, *A.* **98**,

---

[1]) Vgl. hierzu Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Org. Chemie, Bd. II, Tl. III [Berlin-Leipzig 1920], S. 35; Fries, Klostermann, *A.* **362**, 1; Clayton, *Soc.* **93**, 526. — Bezifferung nach Simonis, Wenzel, *B.* **33**, 2327: (Schema: Ring 6, 5, 4, 3; CH 2, CH 1, CO, O), nach Anschütz, *A.* **367**, 221: (Schema: Ring 6, 5, 4, 3; CH β, CH α, CO, O).

66). Im großen stellt man Cumarin ausschließlich synthetisch dar, entweder durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (vgl. KNOLL, Synthetische und isolierte Riechstoffe [Halle 1908], S. 105) oder durch Erhitzen von Cumarincarbonsäure-(3) (vgl. SIMONIS, Die Cumarine, S. 60). Reinigung von Cumarin durch wiederholte Krystallisation aus Petroläther: CLAASSEN, *C.* **1897** II, 428.

Nadeln (aus Alkohol) von charakteristischem Geruch. Rhombisch pyramidal (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] **6**, 353; SCACCHI, *G.* **14**, 569; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 620). Zeigt starke Triboluminescenz (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1824; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 15, 57). F: 67° (ZWENGER, DRONKE, *A.* **123**, 148), 67—67,5° (PERKIN, *Soc.* **21**, 56; *A.* **147**, 232). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: BOGOJAWLENSKI, Ж. **30**, 1052; *Ph. Ch.* **27**, 596. Periodische Erscheinungen bei Krystallisation unterkühlter Schmelzen: ALEXEJEW, Ж. **38**, 1123; *C.* **1907** I, 876. Sublimiert unverändert (BOULLAY, BOUTRON-CHARLARD, *Journ. de pharmacie et des sciences accessoires* **11** [1825], 486). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 252. Kp: 290,5—291° (PERKIN, *Soc.* **21**, 56; *A.* **147**, 232), 297—299° (REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 516). Kp_{12}: 160—162° (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 203). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (FONTANA, *Pharm. Centralbl.* **1833**, 685; *Berzelius' Jahresber.* **14**, 311). Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (FONTANA; GUI. *A.* **14**, 327), löslich in Alkohol, Äther (BOULL., BOUT.-CHARL.) und Chloroform (BRADLEY, *Am. Soc.* **29**, 606). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 661. Brechungsvermögen der Lösung in Benzol: ANDERLINI, *G.* **25** II, 140, 142. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 335.

Cumarin geht in festem Zustand sowie auch in Lösung (in Alkohol oder Paraldehyd) durch längeres Belichten in ein bei 262° schmelzendes Dicumarin $C_{18}H_{12}O_4$ (Syst. No. 2769) über (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **35**, 4130; **36**, 4266; *G.* **34** II, 145; vgl. DE JONG, *R.* **43** [1924], 316). Cumarin wird in wäßr. Suspension von Natriumamalgam in Melilotsäure (Bd. X, S. 241) übergeführt (ZWENGER, *A. Spl.* **5**, 122; **8**; 32). Läßt man aber Natriumamalgam auf überschüssiges Cumarin in alkoh. Lösung bei Wasserbadtemperatur einwirken, so entstehen Melilotsäure und die beiden stereoisomeren $\alpha.\alpha'$-Bis-[2-oxy-benzyl]-bernsteinsäuren (Bd. X, S. 568) (Zw., *A. Spl.* **8**, 32; vgl. FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 30). Auch beim Kochen von Cumarin mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen Melilotsäure und die beiden stereoisomeren $\alpha.\alpha'$-Bis-[2-oxy-benzyl]-bernsteinsäuren (FR., FI., *A.* **362**, 35). Durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol läßt sich Cumarin zu γ-[2-Oxy-phenyl]-propylalkohol (Bd. VI, S. 928) reduzieren (SEMMLER, *B.* **39**, 2855). — Cumarin geht beim Erhitzen mit sehr konz. Kalilauge (DELALANDE, *A. ch.* [3] **6**, 345; *A.* **45**, 334; BLEIBTREU, *A.* **59**, 183; ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 23) oder mit einer konzentrierten absolut-alkoholischen Natriumäthylatlösung (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 141; **226**, 351; REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 551; *C.* **1908** I, 2097; vgl. auch MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 580) in Salze der o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288) über. Bei kurzem Kochen von Cumarin mit Alkalilauge (WILLIAMSON, *Soc.* **28**, 850, 852; vgl. PERKIN, *Soc.* **31**, 418), beim Kochen mit verdünnter wäßriger Kaliumcarbonatlösung (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 140; BORSCHE, *B.* **37**, 348), beim Lösen in siedender Bariumhydroxydlösung (WILLIAMSON, *Soc.* **28**, 853; FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 139) oder beim Kochen mit einer verd. Lösung von Natriumäthylat in absol. Alkohol (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 141) entstehen die Salze der Cumarinsäure (Bd. X, S. 291). Beim Schmelzen von Cumarin mit Ätzkali erhält man Salicylsäure (Bd. X, S. 43) und Essigsäure (DELALANDE, *A. ch.* [3] **6**, 344, 347; *A.* **45**, 333, 336; BLEIBTREU, *A.* **59**, 189). — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Cumarin in Chloroform entsteht ein syrupöses (nicht näher beschriebenes) Cumarindichlorid, das beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit alkoh. Kali unter Bildung von 3-Chlor-cumarin (S. 331) zerfällt (PER., *Soc.* **24**, 43; *Z.* **1871**, 178). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin und Jod in Kohlenstofftetrachlorid entsteht x.x.x.x-Tetrachlor-cumarin (S. 331) (PER., *Soc.* **24**, 45; *Z.* **1871**, 178). Durch Erhitzen von Cumarin mit Phosphorpentachlorid auf 200° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man 3-Chlor-cumarin (PER., *Soc.* **24**, 43; *Z.* **1871**, 178). Beim Behandeln von Cumarin mit 2 At.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstofflösung entsteht Cumarin-dibromid (S. 316) (PER., *Soc.* **23**, 368; **24**, 37; *A.* **157**, 116). Beim Erhitzen von 1 Tl. Cumarin mit 2 Tln. Brom und 4—5 Tln. Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr auf 140° entsteht 3.6-Dibrom-cumarin (S. 332) neben wenig 3-Brom-cumarin (S. 331) (PER., *Soc.* **23**, 369; **24**, 39; *A.* **157**, 117). Erhitzt man 1 Tl. Cumarin mit 2 Tln. Brom unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr auf 200°, so entsteht fast ausschließlich 3-Brom-cumarin (PER., *Soc.* **24**, 37). Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g Cumarin mit 18 g Brom, 2,5 g Jod und 20 ccm Wasser im Einschlußrohr auf 170° bildet sich 3.6.8-Tribrom-cumarin (S. 332) (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 422; vgl. *B.* **33**, 1961). Beim Erhitzen von Cumarin in wäßr. Suspension mit überschüssigem Brom entsteht Bromanil (Bd. VII, S. 642) neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure (SI., WE., *B.* **33**, 421). Cumarin bildet mit Bromwasserstoff bei 0° ein krystallisiertes, äußerst unbeständiges Additionsprodukt (FITTIG, EBERT, *A.* **226**, 347). Versuch zur Jodierung von Cumarin: SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 131. — Beim 1—2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Cumarin mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht Cumarin-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2632) (PER., *Soc.* **24**, 49; *Z.* **1871**, 94; vgl. SEN, CHAKRAVARTI, *Journ. of the*

Indian Chem. Soc. **5** [1928], 433; *C.* **1928** II, 2241). Erhitzt man 1 Tl. Cumarin mit 8 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 150—160°, so erhält man ein Gemisch von Cumarin-sulfonsäure-(6) und Cumarin-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2632) (PER., *Soc.* **24**, 52; *Z.* **1871**, 94; vgl. SEN, CHA.). Cumarin löst sich in kalter rauchender Salpetersäure unter Bildung von 6-Nitro-cumarin (S. 333) (DELALANDE, *A. ch.* [3] **6**, 348; *A.* **45**, 337; BLEIBTREU, *A.* **59**, 190). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Benzoylnitrat auf Cumarin (FRANCIS, *B.* **39**, 3803). Beim Hinzufügen von konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch von Cumarin und Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig entstehen 6-Nitro-cumarin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **85**, 1233) und 8-Nitro-cumarin (S. 333) (DEY, KRISHNAMURTHI, *Journ. of the Indian Chem. Soc.* **4** [1927], 197; *C.* **1927** II, 1701). Beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile Cumarin und Phosphorpentasulfid auf 120° entsteht 2-Thio-cumarin (S. 333) (TIEMANN, *B.* **19**, 1661). — Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Cumarin auf 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol entsteht bei 0° β-Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäureoximhydrat (Bd. XV, S. 60), bei 20—25° β-Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäure (Bd. XV, S. 59), beim Kochen β-Amino-hydro-o-cumarsäure (Bd. XIV, S. 604) (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **39** I, 191; **40** [1910] I, 206, 209; *R. A. L.* [5] **18** II, 184, 187; POSNER, *B.* **42**, 2526; vgl. POSNER, HESS, *B.* **46** [1913], 3816).

Cumarin läßt sich durch Erhitzen mit einer absolut-alkoholischen Natriumäthylatlösung und Methyljodid und Verseifung des entstandenen Methylesters in Methyläthercumarsäure (Bd. X, S. 289) überführen (REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 552; *C.* **1908** I, 2097). Beim Erhitzen von Cumarin mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge in Gegenwart von etwas Wasser entsteht Methyläthercumarinsäure (Bd. X, S. 292) (REY.). Bei mehrstündigem Erwärmen von Cumarin mit Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht 2-Oxyphenylbernsteinsäure (Bd. X, S. 514) (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 366). Versetzt man eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (Bd. IV, S. 646) unter Kühlung mit einer äther. Lösung von ca. 1 Mol.-Gew. Cumarin, so erhält man nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure 2.2-Dimethyl-[1.2-chromen] (S. 64) (HOUBEN, *B.* **37**, 494). Fügt man die Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid tropfenweise zu einer erwärmten Lösung von 2 Mol.-Gew. Cumarin in Benzol und behandelt die nach Verdampfen des Benzols verbleibende Masse mit Säure, so entsteht 2-Methyl-benzopyryliumsalz (vgl. S. 125) (DECKER, v. FELLENBERG, *B.* **40**, 3816; *A.* **356**, 295, 300). Cumarin gibt beim Eintropfen seiner benzolischen Lösung in die äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid (Bd. XVI, S. 929) 2-Oxy-2.4-diphenyl-chroman (in Bd. VI, S. 1050 auf Grund der früheren Konstitutionsauffassung als Diphenyl-[2-oxy-styryl]-carbinol aufgeführt) (HOUBEN, *B.* **37**, 496; LÖWENBEIN, PONGRÁCZ, SPIESS, *B.* **57** [1924], 1519, 1524) neben 2.2-Diphenyl-[1.2-chromen] (F: 93°) (LÖ., PO., SP.). Tropft man eine äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Cumarin, so erhält man 2-Phenyl-benzopyryliumsalz (vgl. S. 134) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 305). Mit Benzylmagnesiumchlorid liefert Cumarin Benzyl-[2-oxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 195) (HOUBEN, *B.* **37**, 498).

Pharmakologische Wirkung des Cumarins: ELLINGER, *A. Pth.* **1908** Supplementband, 150. Anwendung des Cumarins in der Parfümerie und zur Darstellung von Waldmeisteressenz: SIMONIS, Die Cumarine [Stuttgart 1916], S. 69. Bestimmung von Cumarin in Vanille-Extrakt: WINTON, SILVERMAN, *Am. Soc.* **24**, 1128; WI., BAILEY, *Am. Soc.* **27**, 719.

Additionelle Verbindungen des Cumarins. $4C_9H_6O_2 + HI + 3I$. *B.* Beim Lösen von Cumarin in jodhaltiger Jodwasserstoffsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 866). Dunkelgrüne Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung von Cumarin mit Hydro-o-cumarsäure $C_9H_6O_2 + C_9H_{10}O_3$. *V.* Im Steinklee (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* **126**, 257). In den Fahamblättern (ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 31). *Darst.* Man kocht fein zerschnittenen Steinklee mit Wasser aus, dampft ein und schüttelt den dünnen Extrakt mit Äther aus (Zw., Bo.). Tafeln oder (bei raschem Krystallisieren) Nadeln. F: ca. 128°; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; wird von Ammoniak in seine Bestandteile zerlegt (Zw., Bo.). — Verbindung von Cumarin mit o-Cumarsäure $C_9H_6O_2 + C_9H_8O_3$. *V.* Im Steinklee (ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 30). In den Fahamblättern (Zw., *A. Spl.* **8**, 31). $4C_9H_6O_2 + HCl + AuCl_3 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle. F: ca. 48—51°. Zersetzt sich bei 100—120° unter Abgabe von Wasser und Chlorwasserstoff (Mo., MI.). — $C_9H_6O_2 + HgCl_2$. *B.* Aus Cumarin und Quecksilberchlorid in Äther (CLAYTON, *Soc.* **93**, 525). Nädelchen. F: 161° (MERL, *C.* **1908** II, 1639), 164—165° (CL.). — $3C_9H_6O_2 + 3HCN + Co(CN)_3 + 3H_2O$. Weißer Niederschlag. Gibt bei 110° Wasser und Blausäure ab; wird durch Wasser zersetzt (Mo., MI.). — $4C_9H_6O_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus stark salzsaurer Lösung). Wird durch Wasser zersetzt (Mo., MI.).

Cumarinoxim, Cumaroxim $C_9H_7O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{O—C:N\cdot OH}$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 2-Thio-cumarin (S. 333) mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda und

erwärmt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht (TIEMANN, *B.* 19, 1662). — Nadeln. F: 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; leicht löslich in Säuren und Alkalien. Sehr beständig gegen Alkalien. — Wird durch längeres Erhitzen mit Salzsäure in Cumarin und Hydroxylamin zerlegt. Wird von Natriumamalgam bei Anwesenheit von Wasser in Hydrocumarinoxim (S. 316) übergeführt.

O-Äthyl-cumarinoxim, Cumarinoximäthyläther $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\O—C:N\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von Cumarinoxim mit Natriumäthylat und Äthyljodid in alkoh. Lösung (T., *B.* 19, 1664). — Blättchen (aus Alkohol). F: 50°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Cumarinphenylhydrazon $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\O—C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ [1]. *B.* Bei 4-tägigem Kochen einer alkoh. Lösung von 2-Thio-cumarin (S. 333) mit Phenylhydrazin (T., *B.* 19, 1666). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure in Cumarin und Phenylhydrazin.

3-Chlor-cumarin $C_9H_5O_2Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CCl\\O—CO\end{matrix}$. *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung von Cumarin in Chloroform und zersetzt das hierbei entstandene sirupöse (nicht näher beschriebene) Cumarindichlorid durch Erhitzen für sich oder durch Behandeln mit alkoh. Kali (PERKIN, *Soc.* 24, 43; *Z.* 1871, 178). Durch Erhitzen von Cumarin mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 200° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (P., *Soc.* 24, 43; *Z.* 1871, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Ziemlich löslich in Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Kali in Cumarilsäure (Syst. No. 2577) über.

4-Chlor-cumarin, Benzotetronsäurechlorid $C_9H_5O_2Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CCl:CH\\O—CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzotetronsäure (4-Oxy-cumarin; Syst. No. 2479) in 5 Tln. Chloroform mit $1^1/_2$ Tln. Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler (ANSCHÜTZ, *A.* 367, 200). — Nadeln aus Alkohol). Riecht schwach aromatisch, an Cumarin erinnernd. F: 91—92°. Kp_{12}: 163—165°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, leicht löslich in Alkohol; löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser. Sehr beständig gegen siedendes Wasser und siedenden Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol Cumarin. Wird durch heiße Kalilauge in Benzotetronsäure, durch Natriumäthylatlösung in 4-Äthoxy-cumarin (Syst. No. 2511) übergeführt.

6-Chlor-cumarin $C_9H_5O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Destillieren der Natriumverbindung des 5-Chlor-salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 53) mit Essigsäureanhydrid (BÄSECKE, *A.* 154, 85). Aus 13 g 4-Chlorphenol (Bd. VI, S. 186) und 14 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 30 ccm konz. Schwefelsäure (CLAYTON, *Soc.* 93, 2022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162° (CL.), 162° (B.). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in der Wärme, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol; unlöslich in Ammoniak (B.). — Geht beim Kochen mit starker Kalilauge langsam in (nicht näher beschriebene) 5-Chlor-cumarsäure über (B.). Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht 5-Chlor-salicylsäure (Bd. X, S. 102) (B.).

[Formel: Cl am Benzolring, CH=CH, O—CO]

7-Chlor-cumarin $C_9H_5O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g 3-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 185) und 5 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 13 ccm konz. Schwefelsäure (CLAYTON, *Soc.* 93, 2021). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

[Formel: Cl am Benzolring, CH=CH, O—CO]

x.x.x.x-Tetrachlor-cumarin $C_9H_2O_2Cl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin und Jod in Tetrachlorkohlenstoff (PERKIN, *Soc.* 24, 45; *Z.* 1871, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Brom-cumarin $C_9H_5O_2Br = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CBr\\O—CO\end{matrix}$. *B.* Neben sehr wenig 3.6-Dibrom-cumarin (S. 332) beim Erhitzen von 1 Tl. Cumarin mit 2 Tln. Brom unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr auf 200° (PERKIN, *Soc.* 24, 37; vgl. P., *Soc.* 23, 370; *A.* 157,

[1] Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird diese Verbindung von HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1597 als Pyrazolinderivat [Formel: Benzolring, CH—CH₂, N·C₆H₅, O—C=N] angesprochen.

118). Beim Behandeln von Cumarin-dibromid (S. 316) mit alkoh. Kali (P., *Soc.* **24**, 38; *Z.* **1871**, 177). — Prismen. F: 110° (P., *Soc.* **23**, 371; *A.* **157**, 118). — Beim Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge entsteht Cumarilsäure (Syst. No. 2577) (P., *Soc.* **24**, 44, 45; *Z.* **1871**, 178).

4-Brom-cumarin, Benzotetronsäurebromid $C_9H_5O_2Br = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CBr:CH \\ O——CO\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzotetronsäure (4-Oxy-cumarin; Syst. No. 2479) in trocknem Chloroform mit überschüssigem Phosphorpentabromid am Rückflußkühler (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 201). — Nadeln (aus Chloroform + wenig Alkohol). Riecht schwach süßlich aromatisch. F: 90° bis 91°. Kp_{14}: 174—177°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol, Benzol und Toluol, schwer in Petroläther. 1 Tl. löst sich in ca. 200 Tln. Wasser. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Cumarin. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 2-Oxo-4-phenylimino-chroman (4-Anilino-cumarin; Syst. No. 2479). Liefert mit Phenylhydrazin je nach den Versuchsbedingungen 3 isomere Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (s. bei Benzotetronsäure, Syst. No. 2479).

6-Brom-cumarin $C_9H_5O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung von 5-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54) mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **24**, 41; *Z.* **1871**, 178; vgl. SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1962). Bei 5-stdg. Erhitzen von 5-Brom-salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf 180° (S., W., *B.* **33**, 2327). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (P.; S., W., *B.* **33**, 2327). — Gibt bei längerem Stehenlassen mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung 6-Brom-cumarin-dibromid (S. 316) (S., W., *B.* **33**, 2327).

Br · CH=CH · O · CO

3.6-Dibrom-cumarin $C_9H_4O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Cumarin (S. 328) mit 2 Tln. Brom in 4—5 Tln. Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 140° oder bequemer beim Erhitzen der genannten Mischung unter Zusatz von etwas Jod im geschlossenen Rohr auf 110° (PERKIN, *Soc.* **24**, 40; *Z.* **1871**, 178; vgl. *Soc.* **23**, 369; *A.* **157**, 117). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288) in Schwefelkohlenstofflösung (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1966; vgl. FITTIG, EBERT, *A.* **226**, 352). Durch Einw. von kaltem alkoholischem Kali auf 6-Brom-cumarin-dibromid (S. 316) (S., W., *B.* **33**, 2327). — Nadeln. F: 183° (P., *Soc.* **24**, 40; *Z.* **1871**, 178), 180° (S., W., *B.* **33**, 2327), 179° (F., E.). Destilliert fast unzersetzt; in siedendem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem (P., *Soc.* **23**, 370; *A.* **157**, 117). — Wird von wäßriger oder alkoholischer Kalilauge in 5-Brom-cumarilsäure (Syst. No. 2577) übergeführt (P., *Soc.* **24**, 48; *Z.* **1871**, 179).

Br · CH=CBr · O · CO

6.8-Dibrom-cumarin $C_9H_4O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10—15 Minuten langem Kochen der Natriumverbindung des 3.5-Dibrom-salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 55) mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **24**, 42; *Z.* **1871**, 178). Bei 2—2½-stdg. Kochen von 20 g 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit 25 g entwässertem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid, neben etwas (nicht näher beschriebener) O-Acetyl-3.5-dibrom-cumarsäure (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1964). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (S., W.), 176° (P.). In Alkohol schwer löslich (P.).

Br · CH=CH · O · CO · Br

3.6.8-Tribrom-cumarin $C_9H_3O_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 5 g Cumarin mit 18 g Brom, 2,5 g Jod und 20 ccm Wasser auf 170° (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 422, 1961). Durch Zusatz von alkoh. Kali zu einer kalten, absolut-alkoholischen Lösung von 6.8-Dibrom-cumarin-dibromid (S. 316) (S., W., *B.* **33**, 2326). — Nadeln (aus Eisessig). F: 196°; sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser und kaltem Alkali (S., W., *B.* **33**, 422). — Beim Kochen mit alkoholischer oder wäßriger Kalilauge entsteht 5.7-Dibrom-cumarilsäure (Syst. No. 2577) (S., W., *B.* **33**, 422, 423, 2328). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 70° entsteht α-Amino-β-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-acrylsäure-amid (Bd. X, S. 955) (S., W., *B.* **33**, 425).

Br · CH=CBr · O · CO · Br

6-Jod-cumarin $C_9H_5O_2I$, s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt rohen 5-Jod-salicylaldehyd (erhalten durch Jodieren von Salicylaldehyd mit Jod und Quecksilberoxyd) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat 1 Tag auf 190° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 123). Durch Diazotierung von 6-Amino-cumarin (Syst. No. 2643) in salzsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid (STRUSS, Dissertation [Rostock 1907], S. 24). — Nadeln. F: 163,7° bis 165,2° (SEI.), 163—164° (ST.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, löslich in Äther (SEI.).

I · CH=CH · O · CO

6.8 - Dijod - cumarin $C_9H_4O_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von 3.5-Dijod-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 56)[1]) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf ca. 180° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 59, 122). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, etwas leichter in Alkohol.

6 - Nitro - cumarin $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von Cumarin (S. 328) in kalter, rauchender Salpetersäure (DELALANDE, *A. ch.* [3] 6, 348; *A.* 45, 337; BLEIBTREU, *A.* 59, 190). Beim Behandeln von Cumarin in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,5) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 85, 1233). Aus Cumarin mit Benzoylnitrat (Bd. IX, S. 181) (FRANCIS, *B.* 39, 3803). Beim Kochen von 5-Nitro-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 56) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TAEGE, *B.* 20, 2110; *Ar.* 229, 82). — Nadeln. F: 181—182° (Mo., Mi.), 183° (T.), 185° (F.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther (B.). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) oxydiert (T.). Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (T.) oder mit Eisenfeile und Salzsäure (Mo., Mi.) 6-Amino-cumarin (Syst. No. 2643). Die Einw. von Brom liefert 6-Nitro-cumarin-dibromid (S. 316) (T.). Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe (D.; B.). — $C_9H_5O_4N + Ag_2O$. Orangefarbener Niederschlag (B.). — $2C_9H_5O_4N + 3PbO$. Pomeranzengelber Niederschlag (B.).

8 - Nitro - cumarin $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 60 g 3-Nitro-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 56) mit 90 g Natriumacetat und 130 g Essigsäureanhydrid auf 170—180° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* 22, 1706). — Prismen (aus Benzol). F: 191°. — Beim Kochen mit verd. Ätzalkali- oder Alkalicarbonatlösung entsteht 3-Nitro-cumarinsäure (Bd. X, S. 294).

2 - Thio - cumarin $C_9H_6OS = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ O—CS\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen eines innigen Gemenges aus gleichen Gew.-Tln. Cumarin (S. 328) und Phosphorpentasulfid auf 120° (TIEMANN, *B.* 19, 1661). Beim Zusammenschmelzen von o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288) mit Phosphorpentasulfid (T.). — Goldgelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 101°; sublimiert unzersetzt; unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (T.). — Läßt sich durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Ansäuern der Lösung in Cumarin überführen (T.). Liefert mit Hydroxylamin Cumarinoxim (S. 330), mit Phenylhydrazin Cumarinphenylhydrazon (S. 331) (T.). — $C_9H_6OS + HgCl_2$. Gelbes Pulver. Löslich in heißem Nitrobenzol, sonst unlöslich (CLAYTON, *Soc.* 93, 525).

3. ***Oxo - isochromen, 3.4 - Benzo - pyron - (2), Isocumarin*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\ CO\cdot O\end{matrix}$. Die vom Namen „Isocumarin" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Bei der Destillation von 1 Tl. des Silbersalzes der Isocumarin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619), vermischt mit 2 Tln. Porzellanpulver (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 207). Durch 1/4-stdg. Kochen von 3-Nitromethylen-phthalid (S. 334) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* 36, 573). — Tafeln (aus Benzol). F: 47° (G.), 46° (B., F.). Kp_{719}: 285—286° (korr.; geringe Zers.) (B., F.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., F.). Äußerst löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (B., F.). — Liefert mit Brom Isocumarin-dibromid (S. 316) (B., F.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 120—130° entsteht Isocarbostyril (Syst. No. 3114) (B., F.). Beim gelinden Erwärmen mit Sodalösung entsteht Anhydro-bis-[2-(β-oxy-vinyl)-benzoesäure](?) (Bd. X, S. 308) (B., F.).

4. ***3 - Oxo - 1 - methylen - phthalan, 3 - Methylen - phthalid*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ C(:CH_2)\end{matrix}>O$. *B.* Bei der Destillation von Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) im Vakuum (GABRIEL, *B.* 17, 2521). — *Darst.* Man kocht 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid und 1/8 Tl. trocknem Natriumacetat 7 Stdn., gibt dann das doppelte Volum Eisessig hinzu und gießt das Ganze in viel siedendes Wasser; der erhaltene Niederschlag wird mit Vakuum destilliert und das Destillat mit Wasserdampf übergetrieben (G.). — Rhomben. F: 58—60°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in den gewöhnlichen

[1]) Die in Bd. VIII, S. 56 als x.x-Dijod-salicylaldehyd beschriebene Verbindung ist von HENRY, SHARP, *Soc.* 121 [1922], 1057 als 3.5-Dijod-salicylaldehyd erkannt worden.

organischen Lösungsmitteln. — Wandelt sich bei längerem Aufbewahren oder bei wiederholtem Kochen mit Wasser in ein nicht flüchtiges Harz um. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf unter Bildung von 3-Brom-3-brommethyl-phthalid (S. 318). Wandelt sich beim Erwärmen mit Kalilauge in 2-Acetyl-benzoesäure (Bd. X, S. 690) um.

3-Dichlormethylen-phthalid $C_9H_4O_2Cl_2 = C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CCl_2)}> O$. *B.* Entsteht neben 3-Chlor-3-trichlormethyl-phthalid (S. 318) beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1 Tl. Phthalylchloressigsäure (Syst. No. 2619) und 10 Tln. Eisessig (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 383). Entsteht auch bei vorsichtigem Erwärmen von ω.ω-Dichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 692) mit konz. Schwefelsäure (Z., C., *A.* **255**, 385). Beim Erwärmen von 3-Dichlor-nitromethyl-phthalid (S. 319) mit einer alkoh. Lösung von Kaliumacetat (ZINCKE, *A.* **268**, 294). Aus der Oxo-Form der [2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure (Bd. X, S. 705) beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Natriumacetat und Wasser sowie bei Einw. von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 202). Aus der Cyclo-Form der [2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure (Bd. X, S. 705) beim Kochen mit Natriumacetat und Wasser oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., E., *A.* **300**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (Z., E.), 128—129° (Z., C.), 129° (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (Z., C.). — Alkoholisches Kali erzeugt sofort ω.ω-Dichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) (Z., C.).

3-Brommethylen-phthalid $C_9H_5O_2Br = C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CHBr)}> O$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 690) mit 1 Tl. Brom und 20 Tln. Eisessig auf 100° und Eindampfen der entfärbten Lösung, neben einem Öl, das beim Kochen mit Wasser 3-Formyl-phthalid (Syst. No. 2479) liefert (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1010, 1012; G., *B.* **17**, 2526). Durch Erhitzen von ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 693) mit bromwasserstoffgesättigtem Eisessig auf 100° und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad (G., *B.* **40**, 73). Bei der vorsichtigen Destillation von Phthalylbromessigsäure (Syst. No. 2619) im Vakuum (G., *B.* 17, 2525). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). F: 132° bis 133° (G., M.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Wasser und kalten, wäßrigen Alkalien (G., M.). — Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Brom in Chloroform im Einschlußrohr auf 100° entsteht 3-Brom-3-dibrommethyl-phthalid (S. 318) (G., M.).

3-Dibrommethylen-phthalid $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CBr_2)}> O$. *B.* Durch Erhitzen von ω.ω-Dibrom-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 694) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* **40**, 83). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 139° bis 140°. — Liefert bei der Einw. von Brom im Sonnenlicht 3-Brom-3-tribrommethyl-phthalid (S. 319).

3-Nitromethylen-phthalid $C_9H_5O_4N = C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH \cdot NO_2)}> O$. *B.* Man versetzt eine absolut-ätherische Lösung von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) bei 0° mit Nitromethan und methylalkoholischer Natriummethylatlösung, löst das entstandene Natriumsalz in Wasser, säuert mit Salzsäure an und erhitzt das entstandene Produkt mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* **36**, 571). Durch Kochen von ω-Nitro-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 694) mit Essigsäureanhydrid (G.). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 206° bis 208° (unter Aufschäumen). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird langsam amethystfarben und färbt sich auf Zusatz von Phenol grünblau, dann indigoblau; beim Verdünnen mit Wasser tritt Rotfärbung bezw. Abscheidung eines braunen Niederschlages ein. — Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor in Isocumarin (S. 333) über. Wird von 33%iger Kalilauge in ω-Nitro-acetophenon-carbonsäure-(2) übergeführt. Mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des 3-Methoxy-3-nitromethyl-phthalids (Syst. No. 2510).

Über eine Verbindung $C_9H_5O_4N$, die für Nitromethylen-phthalid gehalten wurde, aber eine andere Konstitution besitzt, vgl. bei 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 723).

2. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. *5-Oxo-2-phenyl-furan-dihydrid-(4.5), γ-Phenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton* $C_{10}H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CH}{OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5}$. Zur Konstitution vgl. THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 196. — *B.* Beim Erwärmen von α-Oxy-β-benzal-propionsäure (Bd. X, S. 308) mit 7%iger Salzsäure im siedenden Wasserbade, neben β-Benzoyl-propionsäure (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 24; vgl. dazu TH., S., *A.* **319**, 199). Durch trockne Destillation von β-Benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 696) (F., G., *A.* **299**, 18). Beim Erwärmen von β-Benzoyl-propionsäure mit Essig-

säureanhydrid (F., G., *A.* **299**, 4, 17; KUGEL, *A.* **299**, 54; vgl. BIEDERMANN, *B.* **24**, 4077), neben dem Dilacton $C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$ $C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2769) (F., STADLMAYR, *A.* **334**, 141; vgl. K., *A.* **299**, 55). Durch Umlagerung von γ-Phenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.) beim Aufbewahren, beim Destillieren unter vermindertem Druck (Kp_{30}: ca. 140°), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder bei Zufügen von etwas Piperidin zur heißen alkoh. Lösung (TH., S., *A.* **319**, 205). — Farblose, leicht flüchtige Tafeln (aus Ligroin). Riecht charakteristisch, nicht unangenehm (K.). F: 91—92° (F., G., *A.* **299**, 17), 92—93° (K.), 93° (B.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., G. *A.* **299**, 18; K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Wasser (K.). — Leicht löslich in warmen Alkalien und Alkalicarbonaten unter Übergang in β-Benzoyl-propionsäure (F., G., *A.* **299**, 18). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid die in rotbraunen Prismen krystallisierende Verbindung $C_6H_5\cdot C:CH\cdot C = C\cdot CH:C\cdot C_6H_5$ (O—OC, CO—O) (Syst. No. 2771) (K.), die auch bei der Oxydation mit 5%iger $MgSO_4$-haltiger Permanganatlösung entsteht (TH., S., *A.* **319**, 207). Addiert 1 Mol.-Gew. Brom (F., G., *A.* **299**, 18). Mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade entsteht β-Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 353) (BIEDERMANN, *B.* **24**, 4079; vgl. F., *A.* **299**, 4). Analog reagieren Ammoniak und Anilin (B.).

2. ***5-Oxo-2-phenyl-furan-dihydrid-(2.5), γ-Phenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{10}H_8O_2 = \overset{HC=\!=CH}{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Einw. von kaltem Acetanhydrid in Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure auf α-Oxy-β-benzal-propionsäure (Bd. X, S. 308) (ERLENMEYER, *B.* **37**, 3127; vgl. auch HOUBEN, *B.* **37**, 3981). Man löst 5 g β-Brom-α-acetoxy-γ-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2510) in etwa 100 ccm Alkohol und setzt 15 g mit Wasser aufgeschlämmten und mit 3 g $CuSO_4$ verkupferten Zinkstaub zu, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf; man läßt dann ½ Stde. bei Zimmertemperatur stehen, filtriert, versetzt mit viel Wasser und schüttelt mit Äther aus (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 203). — Rotgelbes, neutral reagierendes Öl. Erstarrt in einer Kältemischung, wird bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig (TH., S.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (TH., S.). Flüchtig mit Wasserdampf (TH., S.). Färbt sich mit Barytwasser grün, in alkoh. Lösung mit alkoh. Kalilauge gelbrot (TH., S.). — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit Sodalösung in β-Benzoyl-propionsäure über (TH., S.). Wandelt sich sehr langsam beim Aufbewahren, schnell beim Destillieren unter vermindertem Druck (Kp_{30}: ca. 140°) in γ-Phenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 334) um; die gleiche Umlagerung erfolgt beim Erwärmen mit Piperidin in alkoh. Lösung oder beim Kochen mit Acetanhydrid (TH., S.). Durch Oxydation mit Permanganat entsteht α.β-Dioxy-γ-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2531) (TH., S.).

3. ***4-Oxo-2-methyl-[1.4-chromen], 2-Methyl-chromon*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH}_{O—C\cdot CH_3}$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2-Methoxy-benzoylaceton (Bd. VIII, S. 291) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 1999). — Nadelbüschel (aus Petroläther). F: 70—71°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach violettblau.

4. ***2-Oxo-3-methyl-[1.2-chromen], 3-Methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot CH_3}_{O—CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd mit Propionsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **28**, 11). Bei der Destillation des aus Salicylaldehyd und α-Brompropionsäureester bei Gegenwart von Zink erhaltenen Esters (BAIDAKOWSKI, Ж. **37**, 902; *C.* **1906 I**, 350). — Krystalle von cumarinartigem Geruch (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FLETCHER, *Soc.* **39**, 446; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 633). F: 90° (P., *Soc.* **28**, 12; B.). Kp: 292,5° (P., *Soc.* **39**, 439). Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol; fast unlöslich in kalter Kalilauge (P., *Soc.* **28**, 12). — Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Salicylsäure (P., *Soc.* **28**, 12).

Oxim $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot CH_3}_{O—C:N\cdot OH}$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-2-thio-cumarin (S. 336), gelöst in Alkohol, mit Hydroxylamin (ALDRINGEN, *B.* **24**, 3460). — Nadeln (aus Wasser). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Oximacetat $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CH_3\\ O—C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Man löst das Oxim des 3-Methyl-cumarins in erwärmtem überschüssigem Acetylchlorid und gießt die erkaltete Flüssigkeit in Sodalösung (A., *B.* **24**, 3461). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CH_3\\ O—C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Methyl-2-thio-cumarin (s. u.) und Phenylhydrazin in Alkohol (A., *B.* **24**, 3461). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

6-Brom-3-methyl-cumarin $C_{10}H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von 3-Methyl-cumarin in Brom oder aus 5-Brom-salicylaldehyd-natrium und Propionsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **28**, 12). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Destilliert fast unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

x.x-Dibrom-[3-methyl-cumarin] $C_{10}H_6O_2Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-cumarin mit 2 Tln. Brom und Schwefelkohlenstoff auf 150° (PERKIN, *Soc.* **28**, 13). — Krystalle. Wird von Kali erst beim Schmelzen angegriffen.

3-Methyl-2-thio-cumarin $C_{10}H_8OS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CH_3\\ O—CS\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Methyl-cumarin und Phosphorpentasulfid bei 120° (ALDRINGEN, *B.* **24**, 3460). — Gelbe Nadeln. F: 122°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit alkoh. Kali erhält man 3-Methyl-cumarin. Beim Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol entsteht das Oxim des 3-Methyl-cumarins.

5. ***2-Oxo-4-methyl-[1.2-chromen], 4-Methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\ O——CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Acetessigester und Phenol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2127; v. P., v. KRAFFT, *B.* **34**, 421) oder besser 73%iger Schwefelsäure (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 831). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). Riecht nur schwach nach Cumarin (v. P., v. K.). F: 81—82° (v. P., v. K.). Löslich in warmen konzentrierten Alkalien (P., S.). — Gibt mit Natriumamalgam in verd. Alkohol im Kohlendioxyd-Strome eine bei 278° schmelzende Verbindung (P., S.; FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 44 Anm.). Beim Auflösen äquimolekularer Mengen von 4-Methyl-cumarin und trocknem Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht das sehr unbeständige 4-Methyl-cumarin-dibromid (S. 320) (P., S.). Erhitzt man 1 Tl. 4-Methyl-cumarin mit 2 Tln. Brom und wenig Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart einer Spur Jod 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 140°, so erhält man 3.6-Dibrom-4-methyl-cumarin (s. u.) (P., S.). Erhitzt man 1,2 g 4-Methyl-cumarin mit 4,6 g Brom, 0,5 g Jod und 4 ccm Wasser 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 175°, so entsteht 3.6.8-Tribrom-4-methyl-cumarin (S. 337) (P., S.).

6-Chlor-4-methyl-cumarin $C_{10}H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g Acetessigester und 5 g 4-Chlor-phenol bei 20-stdg. Stehenlassen mit 12 ccm konz. Schwefelsäure (CLAYTON, *Soc.* **93**, 2022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185°.

7-Chlor-4-methyl-cumarin $C_{10}H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g Acetessigester und 5 g 3-Chlor-phenol bei 20-stdg. Stehenlassen mit 12 ccm konz. Schwefelsäure (C., *Soc.* **93**, 2021). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

3-Brom-4-methyl-cumarin $C_{10}H_7O_2Br = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CBr\\ O——CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Methyl-cumarin-dibromid (S. 320) beim Aufbewahren an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus Wasser (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 832). — Prismen (aus Wasser). F: 114°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt mit starken Alkalien 3-Methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577).

6-Brom-4-methyl-cumarin $C_{10}H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-phenol und Acetessigester in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 75° (P., S., *B.* **41**, 835). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in Äther und verd. Alkohol.

3.6-Dibrom-4-methyl-cumarin $C_{10}H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Methyl-cumarin mit 2 Tln. Brom, wenig Schwefelkohlenstoff und einer Spur Jod im geschlossenen Rohr auf 140° (P., S., *B.* **41**, 833). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder

Ligroin). F: 167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Äther. — Gibt mit 30%iger Kalilauge 5-Brom-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577).

3.6.8-Tribrom-4-methyl-cumarin $C_{10}H_5O_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1,2 g 4-Methyl-cumarin mit 4,6 g Brom, 0,5 g Jod und 4 ccm Wasser 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 175° (P., S., *B.* **41**, 834). — Prismen (aus Eisessig). F: 196°. Löslich in kaltem Benzol und Äther, heißem Eisessig und Ligroin, unlöslich in Alkohol und Wasser; unlöslich in verd. Alkalien. — Wird in alkal. Lösung durch Permanganat zu 3.5-Dibrom-salicylsäure (Bd. X, S. 109) oxydiert. Gibt beim Behandeln mit Kalilauge 5.7-Dibrom-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577).

6. ***2-Oxo-5-methyl-[1.2-chromen], 5-Methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-cumarin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) auf 260° (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 86). Aus 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 97) durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (CH., B.). — Sehr schwach nach Cumarin riechende Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 65—65,8°; Nadeln mit $^1/_4$ Mol. Benzol (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 56,5—57°. Kp_{12}: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

7. ***4-Oxo-6-methyl-[1.4-chromen], 6-Methyl-chromon*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2619) durch Erhitzen (RUHEMANN, BAUSOR, *Soc.* **79**, 474). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 88—89°; leicht löslich in Alkohol und Ligroin; die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz (R., B.). — $2C_{10}H_8O_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (R., *Soc.* **81**, 421).

8. ***2-Oxo-6-methyl-[1.2-chromen], 6-Methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Methyl-cumarin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) auf 300—310° (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 88). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74,6—75°. Kp_{725}: 303°; Kp_{14}: 174°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer in Petroläther. Besitzt Cumaringeruch.

6-Chlormethyl-cumarin $C_{10}H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Acetoxymethyl-cumarin (Syst. No. 2511) mit konz. Salzsäure (STOERMER, OETKER, *B.* **37**, 195). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 140—141°. Reizt die Epidermis und die Schleimhäute. — Gibt beim Kochen mit Wasser 6-Oxymethyl-cumarin (Syst. No. 2511).

9. ***2-Oxo-7-methyl-[1.2-chromen], 7-Methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Kresol und Äpfelsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 873). Beim Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 220° (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 84). Durch Reduktion von 4-Brom-7-methyl-cumarin (S. 338) mit Zinkstaub und Alkohol (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 241). Aus 7-Methyl-cumarin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) durch Erhitzen auf 250—300° (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 83). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Riecht stark nach Cumarin (F., K.). F: 128° (F., K.), 125,8—126,4°; Kp_{11}: 171,5° (CH., B.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser (A.). — Beim Eintragen in mit wenig Wasser geschmolzenes Ätznatron entsteht 4-Methyl-salicylsäure (Bd. X, S. 233) (F., K.). Bei mehrstündigem Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung erhält man den Äthylester der 4-Methyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 312) (F., K.). — $C_{10}H_8O_2 + HgCl_2$. Farblose Nadeln. F: 170°; löslich in Äther, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Wasser (CLAYTON, *Soc.* **93**, 526). — $C_{10}H_8O_2 + Co(CN)_2 + 3HCN + 4H_2O$. Farblose Würfel; verliert bei 100° alles Krystallwasser (CL.).

Oxim $C_{10}H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH:CH \\ O-C:N\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-2-thio-cumarin (S. 338) mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung (CLAYTON, *Soc.* **93**, 527). — Nadeln (aus Wasser). F: 178°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH:CH \\ O-C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 7-Methyl-2-thio-cumarin (S. 338) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (CLAYTON, *Soc.* **93**, 527). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

4-Brom-7-methyl-cumarin, 7-Methyl-benzotetronsäure-bromid $C_{10}H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 10 g 7-Methyl-benzotetronsäure (Syst. No. 2479) mit 28 g Phosphorpentachlorid in 50 g Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 236). — Gelbliche Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 149—150°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Xylol, Aceton und Methylalkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Alkohol und Zinkstaub 7-Methyl-cumarin (S. 337). Mit Natriumäthylat entsteht 4-Äthoxy-7-methyl-cumarin (Syst. No. 2511), mit Anilin das Anil bezw. Anilid der Benzotetronsäure (Syst. No. 2479).

7-Methyl-2-thio-cumarin $C_{10}H_8OS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-cumarin und Phosphorpentasulfid bei 120° (CLAYTON, *Soc.* **93**, 527). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 125—126°. — Gibt mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol 7-Methyl-cumarin. Liefert mit Hydroxylamin das Oxim des 7-Methyl-cumarins, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des 7-Methyl-cumarins. — $C_{10}H_8OS + HgCl_2$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von 7-Methyl-2-thio-cumarin.

10. ***4-Oxo-5 oder 7-methyl-[1.4-chromen], 5 oder 7-Methyl-chromon*** $C_{10}H_8O_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 5 oder 7-Methyl-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2619) durch Erhitzen auf 280° (RUHEMANN, BAUSOR, *Soc.* **79**, 473). — Nadeln (aus Wasser). F: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in siedendem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau.

11. ***4-Oxo-8-methyl-[1.4-chromen], 8-Methyl-chromon*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Methyl-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2619) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (RUHEMANN, BAUSOR, *Soc.* **79**, 473). — Aromatisch riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 84—85°; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau (R., B.). — $2C_{10}H_8O_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (R., *Soc.* **81**, 421).

12. ***2-Oxo-8-methyl-[1.2-chromen], 8-Methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 8-Methyl-cumarin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 79). — Schwach nach Cumarin riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°. Kp_{20}: 178°. Leicht löslich in Benzol, Äther, heißem Alkohol und heißem Tetrachlormethan.

13. ***1-Oxo-3-methyl-isochromen, 3-Methyl-isocumarin*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CH_3\\CO\cdot O\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g β-Acetoxy-α-[2-cyan-phenyl]-crotonsäure-nitril (Bd. X, S. 523) mit 8 ccm 75%iger Essigsäure, die mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auf 180° (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 3565). Durch 1-stdg. Kochen von 20 g β-Acetoxy-α-[2-cyan-phenyl]-crotonsäure-nitril mit 100 ccm 85%iger Phosphorsäure (GOTTLIEB, *B.* **32**, 964). — Nadeln (aus Äther). F: 78°; Kp_{775}: 293—295° (Go.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (GA., N.). — Wird von siedender Kalilauge in Methylbenzylketon-o-carbonsäure (Bd. X, S. 702) übergeführt (Go.). Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° 3-Methyl-isocarbostyril $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CH_3\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3114) (GA., N.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\CO\cdot N(C_6H_5)\end{smallmatrix}>N$ (Syst. No. 3568) (Go.).

14. ***2[1]-Oxo-2-äthyl-cumaron, 2-Acetyl-cumaron, Methyl-[cumaronyl-(2)]-keton*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH\\O\end{smallmatrix}>C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chloraceton auf das trockne, in Benzol suspendierte Natriumsalz des Salicylaldehyds (STOERMER, *B.* **30**, 1711; ST., SCHÄFFER, *B.* **36**, 2864). — Angenehm riechende Tafeln (aus Benzol oder aus Äther + Alkohol), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 75—76° (ST., SCH.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (ST.). Flüchtig mit Wasserdampf (ST.). — Bei der Oxydation mit Permanganat wird Cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577) gebildet (ST., *B.* **30**, 1711); nimmt man die Oxydation mit Permanganat unter Eiskühlung vor, so erhält man [Cumaronyl-(2)]-glyoxylsäure

$C_6H_4<{}^{CH}_{O}>C\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) (St., *A.* **312**, 332). Die Reduktion mit Natrium und Alkohol führt zu γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-butan (Bd. VI, S. 943) und 2-[α-Oxy-äthyl]-cumaran (S. 115) (St., Sch.). Die Einw. von Brom auf 2-Acetyl-cumaron liefert zunächst 2-Bromacetyl-cumaron (St., *A.* **312**, 332); bei weiterer Einw. erhält man 2-Dibromacetyl-cumaron (St., Sch.). Beim Schmelzen von 2-Acetyl-cumaron mit Ätzkali erhält man Cumaron (S. 54) (St., *B.* **30**, 1711).

Oxim $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<{}^{CH}_{O}>C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Acetyl-cumaron mit 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin und 9 Mol.-Gew. Ätzkali in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (St., Calov, *B.* **34**, 775). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

5-Chlor-2-acetyl-cumaron $C_{10}H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5-Chlor-salicylaldehyds und Chloraceton (Stoermer, *A.* **312**, 333). — Krystalle. F: 104°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Das Oxim schmilzt bei 162—164°, das Phenylhydrazon bei 90—92°.

5-Brom-2-acetyl-cumaron $C_{10}H_7O_2Br = C_6H_3Br<{}^{CH}_{O}>C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5-Brom-salicylaldehyds und Chloraceton (St., *A.* **312**, 333). — Nadeln. F: 109—110°. Leicht sublimierend. — Das Oxim schmilzt bei 160—161°, das Semicarbazon bei 218°, das Phenylhydrazon bei 164°.

2-Bromacetyl-cumaron $C_{10}H_7O_2Br = C_6H_4<{}^{CH}_{O}>C\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2-Acetyl-cumaron und Brom (St., *A.* **312**, 332). — Krystalle. F: 89°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. — Liefert mit dem Natriumsalz des Salicylaldehyds Di-[cumaronyl-(2)]-keton $C_6H_4<{}^{O}_{CH}>C\cdot CO\cdot C<{}^{O}_{CH}>C_6H_4$ (Syst. No. 2749).

2-Dibromacetyl-cumaron $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_6H_4<{}^{CH}_{O}>C\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. 2-Acetyl-cumaron in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Marmor (St., Sch., *B.* **36**, 2865). Aus 2-Bromacetyl-cumaron und Brom (St., Sch.). — Nadeln (aus Chloroform). F: 90°.

15. ***3-Oxo-1-äthyliden-phthalan, 3-Äthyliden-phthalid*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<{}^{CO}_{C(:CH\cdot CH_3)}>O$. *B.* Durch 1½—2-stdg. Erhitzen von 33 g Natriumpropionat mit je 50 g Phthalsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid auf 160—170°; man erwärmt das dicke, ölige Reaktionsprodukt mit 300 ccm Wasser auf dem Wasserbade und versetzt nach dem Abkühlen mit überschüssigem Ammoniak (Gottlieb, *B.* **32**, 958). Man erhitzt 3 Tle. Phthalsäureanhydrid mit 3 Tln. Bernsteinsäure und 1 Tl. Natriumacetat 1 Stde. auf 240° bis 250° und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus; aus der wäßr. Lösung krystallisiert dann beim Erkalten die Anhydroverbindung der Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure (Bd. X, S. 867) aus (Roser, *B.* 17, 2770; vgl. Gabriel, *B.* **19**, 838), die beim Kochen in Kohlendioxyd und Äthylidenphthalid zerfällt (R., *B.* **18**, 3117). — Blättchen (aus Wasser). F: 63—64° (Ga.), 67—69° (R., *B.* **18**, 3118). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (R., *B.* **18**, 3118). — Liefert beim Erwärmen mit Alkali Propiophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 702) (R., *B.* **18**, 3118; Ga.; Go.). Beim Kochen des Äthylidenphthalids mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht α.γ-Diketo-β-methyl-hydrinden (Bd. VII, S. 703) (Nathanson, *B.* **26**, 2581).

3-Nitro(?)-3-[α-nitro-äthyl]-phthalid $C_{10}H_8O_6N_2 = C_6H_4<{}^{CO}_{C(NO_2)[CH(NO_2)\cdot CH_3]}>O(?)$[1]. *B.* Beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in die Lösung von 1 Tl. Äthylidenphthalid in 5 Tln. Benzol; man verdunstet das Benzol und fällt den Rückstand mit dem 3-fachen Vol. Alkohol (Gabriel, *B.* **19**, 839). — Säulen (aus Alkohol). F: 90° (Ga.). — Geht beim Umkrystallisieren aus heißer 70%iger Essigsäure in 3-[α-Nitro-äthyliden]-phthalid über (Daube, *B.* **38**, 209).

3-[α-Nitro-äthyliden]-phthalid $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4<{}^{CO}_{C[:C(NO_2)\cdot CH_3]}>O$. *B.* In geringer Menge durch Umkrystallisieren von 3-Nitro(?)-3-[α-nitro-äthyl]-phthalid (s. o.) aus heißer 70%iger Essigsäure (Daube, *B.* **38**, 209). — Gelbe Nadeln. F: 123°.

[1]) Nach einer Privatmitteilung von J. Schmidt ist die leicht abspaltbare NO_2-Gruppe wahrscheinlich als —O·NO aufzufassen.

3. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$.

1. *5-Oxo-2-benzyl-furan-dihydrid-(2.5), γ-Benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton,* von FITTIG, STERN, *A.* **268**, 88; THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 134 Phenylangelicalacton genannt $C_{11}H_{10}O_2 = \frac{HC{=\!=}CH}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$. Zur Konstitution vgl. TH., W., *A.* **347**, 132. — *B.* Neben δ-Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 708) bei 6-stdg. Kochen von 1 Tl. β-Brom-δ-phenyl-γ-valerolacton (S. 322) mit 200 Tln. Wasser (FITTIG, STERN, *A.* **268**, 88). Man kocht 1 Mol.-Gew. β.γ-Dibrom-δ-phenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 556) 6 Stdn. in alkoh. Lösung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. trocknem Natriumacetat und gießt in eiskalte Sodalösung (THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 134). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig (F., ST.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Äther (F., ST.). — Reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung sofort (TH., W.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Alkohol bei —2° α.β-Dioxy-δ-phenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2531) (TH., W.). Beim Kochen mit Wasser, schneller beim Kochen mit Barytwasser entsteht δ-Phenyl-lävulinsäure (F., ST.).

2. *5-Oxo-2-methyl-4-phenyl-furan-dihydrid-(4.5), γ-Methyl-α-phenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton,* von H. ERDMANN, *A.* **254**, 218 Phenylangelicalacton genannt $C_{11}H_{10}O_2 = \frac{C_6H_5\cdot HC{-\!-}CH}{OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Bei der Destillation von α-Phenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 709) bei 38 mm Druck (H. E., *A.* **254**, 219). — Tafeln (aus Ligroin + Schwefelkohlenstoff). F: 53°. Kp_{38}: 205—210°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Geht beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser in α-Phenyl-lävulinsäure über.

3. *Lacton der β-Oxy-β-styryl-propionsäure, Lacton der β-Oxy-γ-benzal-buttersäure* $C_{11}H_{10}O_2 = OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ (OC und CH durch —O— verbunden).

Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-styryl]-propionsäure, Lacton der β-Oxy-γ-[4-nitro-benzal]-buttersäure $C_{11}H_9O_4N = OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (OC und CH durch —O— verbunden). *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren von β.δ- oder β.γ-Dibrom-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 557) mit überschüssiger Sodalösung (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 370). Aus dem δ oder γ-Brom-δ-[4-nitro-phenyl]-β-valerolacton (S. 323) und Sodalösung (EI., G.). — Blättchen. F: 110° bis 111°. Unlöslich in Wasser und Soda, schwer löslich in Äther, leicht in absol. Alkohol. Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab.

4. *Lacton einer δ-Phenyl-oxybutylen-α-carbonsäure von ungewisser Konstitution* $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_4H_5\langle{}^{CO}_{O}$. *B.* Man behandelt δ-Phenyl-x.x-dibrom-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 557) mit Soda, säuert mit Salzsäure an und extrahiert mit Äther (FITTIG, PERRIN, *A.* **283**, 332, 335). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 60°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, schwer löslich in Ligroin, leicht in Chloroform. — Liefert mit Brom in Chloroform das Lacton $C_{11}H_{10}O_2Br_2$ (S. 323). Wird beim Kochen mit Barytwasser zu einer δ-Phenyl-oxybutylen-α-carbonsäure (Bd. X, S. 313) aufgespalten.

5. *2-Oxo-3-äthyl-[1.2-chromen], 3-Äthyl-cumarin* $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_2H_5}_{O{-\!-}CO}$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des Salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 40) mit Buttersäureanhydrid (Bd. II, S. 274) (PERKIN, *Soc.* **21**, 56; *A.* **147**, 233). Entsteht auch beim Kochen von Butyrylsalicylaldehyd (Bd. VIII, S. 44) mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (P., *Soc.* **21**, 474; *A.* **150**, 84). Bei der trocknen Destillation von α-[Cumarinyl-(3)]-propionsäure (Syst. No. 2619) (FITTIG, BROWN, *A.* **255**, 288). — Krystalle. Monoklin prismatisch (PERKIN, FLETCHER, *Soc.* **39**, 447; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 642). Riecht wie Cumarin (P., *Soc.* **21**, 57; *A.* **147**, 234). F: 70—71° (P., *Soc.* **21**, 57; *A.* **147**, 233). Siedet unter geringer Zersetzung bei 299° (P., *Soc.* **39**, 439). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Äther (P., *Soc.* **21**, 57; *A.* **147**, 233). — Gibt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure (P., *Soc.* **21**, 58; *A.* **147**, 235).

Oxim $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_2H_5}_{O{-\!-}C:N\cdot OH}$. *B.* Aus 3-Äthyl-2-thio-cumarin (S. 341) und Hydroxylamin (ALDRINGEN, *B.* **24**, 3462). — Nadeln. F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger löslich in siedendem Wasser.

Oximacetat $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot C_2H_5\\ O—C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erwärmen des Oxims (S. 340) mit überschüssigem Acetylchlorid (A., *B.* **24**, 3463). — Nadeln. F: 61°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot C_2H_5\\ O—C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Äthyl-2-thio-cumarin (s. u.) und Phenylhydrazin (A., *B.* **24**, 3463). — Gelbe Nadeln. F: 115°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Färbt konz. Schwefelsäure intensiv grün.

3-Äthyl-2-thio-cumarin $C_{11}H_{10}OS = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot C_2H_5\\ O—CS\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Äthyl-cumarin und Phosphorpentasulfid bei 120° (A., *B.* **24**, 3462). — Gelbrote Blättchen. F: 93—94°. Sublimiert unzersetzt. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

6. ***Anhydro-[7-oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol]*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu S. 158.

O:C₆H₃(=C(CH₃)—CH=C(CH₃)—O—) [Formel]

7. ***2-Oxo-3.4-dimethyl-[1.2-chromen], 3.4-Dimethyl-cumarin*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3):C\cdot CH_3\\ O——CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Phenol und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure bei 75° (PETERS, SIMONIS, *B.* **41**, 837). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in viel heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

8. ***2-Oxo-4.6-dimethyl-[1.2-chromen], 4.6-Dimethyl-cumarin*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Kresol (Bd. VI, S. 389) und Acetessigester (Bd. III, S. 632) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2127; FRIES, KLOSTERMANN, *A.* **362**, 23). — Tafeln. F: 150° (F., K., *A.* **362**, 23), 148° (v. PECHMANN, COHEN, *B.* **17**, 2188). Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, weniger löslich in Alkohol, schwer in Benzin und Wasser; löslich in Alkali und in konz. Schwefelsäure ohne Färbung (F., K., *A.* **362**, 23). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub Dimethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 945); bei längerer Einw. der Reagenzien entstehen daneben das dimere 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 577) sowie die beiden Formen von 4.6.4'.6'-Tetramethyl-3.4.3'.4'-tetrahydro-dicumarinyl-(3.3') $\left[CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH-\\ O——CO\end{smallmatrix}\right]_2$ (Syst. No. 2768) (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 45). Bei 4-stdg. Kochen mit 40%iger Kalilauge entsteht 5.β-Dimethyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 315) (F., K., *A.* **362**, 24). Beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht Bis-[3.5-dimethyl-cumaranyl-(2)]-keton(?) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2747) (F., K., *A.* **362**, 25).

$CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\ O\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\ O\end{smallmatrix}>C_6H_3\cdot CH_3$ (?)

3-Brom-4.6-dimethyl-cumarin $C_{11}H_9O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 4.6-Dimethyl-cumarin in Schwefelkohlenstoff mit Brom (HANTZSCH, LANG, *B.* **19**, 1299). — Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert mit alkoh. Kali 3.5-Dimethyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577).

9. ***2-Oxo-4.7-dimethyl-[1.2-chromen], 4.7-Dimethyl-cumarin*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Kresol (Bd. VI, S. 373) und Acetessigester (Bd. III, S. 632) in konz. Schwefelsäure (FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 874). Durch 2-stdg. Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure auf 4.β-Dimethyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 315) (F., K., *B.* **39**, 875). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (F., K., *B.* **39**, 874). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Äther, Benzin, schwer in Wasser (F., K., *B.* **39**, 874). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 946); daneben entstehen besonders bei längerer Einw. der Reagenzien dimeres 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 578) sowie Thymol und eine bei 186° schmelzende Verbindung (FR., FICKEWIRTH, *A.* **362**, 39). Beim Schmelzen mit Ätznatron bei 250° entsteht 4-Methyl-salicylsäure (Bd. X, S. 233) (F., K., *B.* **39**, 874; *A.* **362**, 13). Beim Kochen mit 33%iger Kalilauge erfolgt größtenteils Aufspaltung zu 4.β-Dimethyl-o-cumarsäure (F., K., *B.* **39**, 874; *A.* **362**, 13). Beim 15-stdg. Kochen von 4.7-Dimethyl-cumarin mit einer absolut-alkoholischen Natriumäthylatlösung entsteht [3.6-Dimethyl-cumaranyl-(2)]-

[4.7-dimethyl-cumarinyl-(3)]-keton(?) (Formel I) (Syst. No. 2769); verdünnt man nach dem Kochen mit viel Wasser und kocht weiter, so entsteht Bis-[3.6-dimethyl-cumaranyl-(2)]-

I. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH(CH_3) \\ O \end{matrix} > CH \cdot CO \cdot C \begin{matrix} =C(CH_3) \\ OC — O \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH_3$ (?)

II. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH(CH_3) \\ O \end{matrix} > CH \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} CH(CH_3) \\ O \end{matrix} > C_6H_3 \cdot CH_3$ (?)

keton(?) (Formel II) (Syst. No. 2747) (F., K., *A.* **362**, 15, 22). — $C_{11}H_{10}O_2 + HgCl_2$. Nadeln. F: 175° (CLAYTON, *Soc.* **93**, 528). — $C_{11}H_{10}O_2 + 3\,HCN + Co(CN)_3 + 4\,H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver. Verliert bei 100° 4 Mol. Wasser (CL.).

Oxim $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3):CH \\ O —— C:N \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-2-thio-cumarin (s. u.), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in siedender alkoholischer Lösung (CLAYTON, *Soc.* **93**, 529). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 179°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3):CH \\ O —— C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-2-thio-cumarin (s. u.) und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (CL., *Soc.* **93**, 529). — Goldbraune Nadeln. F: 99—100°.

3-Brom-4.7-dimethyl-cumarin $C_{11}H_9O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3):CBr \\ O —— CO \end{matrix}$. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-cumarin und Brom in Chloroform (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Liefert mit heißer alkoholischer Kalilauge 3.6-Dimethyl-cumaron-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2577).

4.7-Dimethyl-2-thio-cumarin $C_{11}H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3):CH \\ O —— CS \end{matrix}$. *B.* Aus 4.7-Dimethyl-cumarin und Phosphorpentasulfid bei 120° (CLAYTON, *Soc.* **93**, 529). — Grünlich-gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°. — Gibt in Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd 4.7-Dimethyl-cumarin. → $C_{11}H_{10}OS + HgCl_2$. Gelbes Pulver.

10. ***2-Oxo-5.8-dimethyl-[1.2-chromen], 5.8-Dimethyl-cumarin*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 12 g p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) und 13 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure (CLAYTON, *Soc.* **93**, 2020). — Nadeln. F: 122—123°.

11. ***2-Oxo-6.7-dimethyl-[1.2-chromen], 6.7-Dimethyl-cumarin*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2,5 g asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) und 2,7 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 6 ccm konz. Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2018). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°.

12. ***4-Oxo-6.8-dimethyl-[1.4-chromen], 6.8-Dimethyl-chromon*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.8-Dimethyl-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2619) durch Erhitzen (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1189). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81° (R., W.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz (R., W.). — $2\,C_{11}H_{10}O_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Nadeln (RUHEMANN, *Soc.* **81**, 421).

13. ***2-Oxo-6.8-dimethyl-[1.2-chromen], 6.8-Dimethyl-cumarin*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) und Äpfelsäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (CLAYTON, *Soc.* **93**, 2019). — Nadeln. F: 95°.

14. ***3-Oxo-1-propyliden-phthalan, 3-Propyliden-phthalid*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ C(:CH \cdot C_2H_5) \end{matrix} > O$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 100 g Phthalsäureanhydrid mit 100 g Buttersäureanhydrid und 100 g buttersaurem Natrium auf 175° (BROMBERG, *B.* **29**, 1436). — Hellgelbes Öl. Erstarrt im Kältegemisch zu feinen Nadeln. Kp_{12}: 169—170°. — Hydrazin erzeugt 1-Propyl-phthalazon-(4) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3568).

15. ***3-Oxo-1-isopropyliden-phthalan, 3-Isopropyliden-phthalid*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ C[:C(CH_3)_2] \end{matrix} > O$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g Phthalsäureanhydrid mit

10 g Isobuttersäure und 3 g Natriumacetat im Einschlußrohr auf 250° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1683). Beim Erhitzen von 3 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 3 Tln. Brenzweinsäure (Bd. II, S. 637) und 1 Tl. Natriumacetat auf 290° (ROSER, *B.* 17, 2776). — Nadeln. F: 96° (G., M.; R.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (R.). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol (R.). — Geht durch Kochen mit Kalilauge in 2-Isobutyryl-benzoesäure (Bd. X, S. 712) über (R.).

16. ***Lacton der 4-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel I.

Lacton der 3-Brom-4-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_2Br$, Formel II. *B.* Aus der dl-1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 643) durch aufeinander-

I. C_6H_4 $<$ CH_2—CH———CO / CH$<$—CH_2———O   II. C_6H_4 $<$ CH_2—CH———CO / CH$<$—CHBr———O

folgende Behandlung mit Brom und mit Soda (BAEYER, BESEMFELDER, *A.* 266, 190). — Prismen (aus Äther). Monoklin (HAUSHOFER, *A.* 266, 191). F: 124° (Zers.) (BAE., BE.). Löslich in heißem Wasser und in heißer Sodalösung (BAE., BE.).

4. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-[1.4-pyran]-dihydrid-(5.6)*** $C_{12}H_{12}O_2$ = $H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH$ / OC——O——$C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure (Bd. X, S. 715) mit 4—5 Tln. Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* 294, 324). — Öl. Kp_{22}: 177—180°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Äther und kochendem Wasser, unlöslich in Petroläther.

2. ***5-Oxo-2-styryl-furantetrahydrid, γ-Styryl-butyrolacton*** $C_{12}H_{12}O_2$ = H_2C——CH_2 / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

3-Jod-5-oxo-2-styryl-furantetrahydrid, β-Jod-γ-styryl-butyrolacton $C_{12}H_{11}O_2I$ = H_2C——CHI / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf die Lösung von β-Cinnamal-propionsäure (Bd. IX, S. 644) in Natriumdicarbonat (BOUGAULT, *C. r.* 148, 399; *A. ch.* [8] 14, 157, 176). — Krystalle. F: 125°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

3. ***5-Oxo-2-methyl-3-benzyl-furan-dihydrid-(4.5), γ-Methyl-β-benzyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton,*** von H. ERDMANN, *A.* 254, 209 Benzylangelicalacton genannt $C_{12}H_{12}O_2$ = H_2C——$C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Sieden von β-Benzyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 716) (H. ERDMANN, *A.* 254, 209). — Hellgelbes Öl. — Addiert Brom. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Geht durch Kochen mit überschüssigem Kalkwasser in β-Benzyl-lävulinsäure über.

4. ***2-Oxo-3.3-dimethyl-4-phenyl-furandihydrid, α.α-Dimethyl-β-phenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{12}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot C$——$C(CH_3)_2$ / $HC\cdot O\cdot CO$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 1 Tl. β-Brom-α.α-dimethyl-β-phenyl-butyrolacton mit 4 Tln. Chinolin (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 141, 41; *Bl.* [3] 35, 1001). — Krystalle (aus Äther). F: 70—71°. Kp_{10}: 145°. — Geht bei der Einw. von 20%iger Kalilauge bei 70° in γ-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-butyrolacton (Bd. X, S. 717) über.

5. ***2-Oxo-3-isopropyl-[1.2-chromen], 3-Isopropyl-cumarin*** $C_{12}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<^{CH:C\cdot CH(CH_3)_2}_{O——CO}$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des Salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 40) mit Isovaleriansäureanhydrid (Bd. II, S. 314) (PERKIN, *A.* 147, 235). —

Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HJELT, *B.* **27**, 3332; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 652). F: 54°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 301°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

Oxim $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot CH(CH_3)_2\\ O—C:N\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Isopropyl-2-thio-cumarin (s. u.) und Hydroxylamin (ALDRINGEN, *B.* **24**, 3464). — Prismen. F: 171°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Oximacetat $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot CH(CH_3)_2\\ O—C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) und überschüssigem Acetylchlorid (A., *B.* **24**, 3464). — Nadeln. F: 85°. Löslich in Alkohol und Äther.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot CH(CH_3)_2\\ O—C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3-Isopropyl-2-thio-cumarin (s. u.) mit Phenylhydrazin in Alkohol (A., *B.* **24**, 3464). — Gelbe Nadeln. F: 112°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Isopropyl-2-thio-cumarin $C_{12}H_{12}OS = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot CH(CH_3)_2\\ O—CS\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Isopropyl-cumarin und Phosphorpentasulfid bei 120° (A., *B.* **24**, 3463). — Rotgelbe Nadeln. F: 81°. Sublimierbar. Schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol und Benzol.

6. ***Anhydro-[7-oxy-2.3.4-trimethyl-benzopyranol]*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu S. 159.

[Formel: O:C₆H₃ mit =C(CH₃)—C·CH₃ und —O—C·CH₃]

7. ***2-Oxo-3.4.7-trimethyl-[1.2-chromen], 3.4.7-Trimethyl-cumarin*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Zusetzen von konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch gleicher Mengen m-Kresol und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) (FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 875). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol, schwerer in Äther, Alkohol, schwer in Benzin.

[Formel: CH₃·C₆H₃ mit C(CH₃)=C·CH₃ und —O—CO]

Oxim $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot CH_3\\ O—C:N\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus 3.4.7-Trimethyl-2-thio-cumarin (s. u.), salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (CLAYTON, *Soc.* **93**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot CH_3\\ O—C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3.4.7-Trimethyl-2-thio-cumarin (s. u.) und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (CL., *Soc.* **93**, 530). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

3.4.7-Trimethyl-2-thio-cumarin $C_{12}H_{12}OS = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot CH_3\\ O—CS\end{matrix}$. *B.* Aus 3.4.7-Trimethyl-cumarin und Phosphorpentasulfid bei 120° (CL., *Soc.* **93**, 530). — Rötlichgelbe Nadeln. F: 124—125°.

8. ***2-Oxo-4.5.7-trimethyl-[1.2-chromen], 4.5.7-Trimethyl-cumarin*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 492) und Acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2020). — Schuppen (aus Alkohol). F: 175—176°.

[Formel: (CH₃)₂C₆H₂ mit C(CH₃)=CH und —O—CO]

9. ***2-Oxo-4.6.7-trimethyl-[1.2-chromen], 4.6.7-Trimethyl-cumarin*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 g asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) und 2 g Acetessigester bei 20-stdg. Einw. von 4 ccm konz. Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2018). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

[Formel: (CH₃)₂C₆H₂ mit C(CH₃)=CH und —O—CO]

10. ***2-Oxo-4.6.8-trimethyl-[1.2-chromen], 4.6.8-Trimethyl-cumarin*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus gleichen Mengen asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) und Acetessigester bei 2-tägiger Einw. von konz. Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2019). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°.

[Formel: (CH₃)₂C₆H₂ mit C(CH₃)=CH und —O—CO]

11. ***2-Oxo-5.6.8-trimethyl-[1.2-chromen], 5.6.8-Trimethyl-cumarin*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 g Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) und 3 g Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) beim Erhitzen mit 8 ccm konz. Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2020). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115°.

12. ***3-Oxo-1-isobutyliden-phthalan, 3-Isobutyliden-phthalid*** $C_{12}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\overset{CO}{C[:CH\cdot CH(CH_3)_2]}>O$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 50 g Phthalsäureanhydrid mit 50 g Isovaleriansäureanhydrid und 50 g isovaleriansaurem Natrium auf 220° (BROMBERG, *B.* **29**, 1439). — Krystalle (aus Benzol). F: 97°. Unlöslich in Ligroin, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Hydrazinhydrat erzeugt 1-Isobutyl-phthalazon-(4) $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]:N\\ CO\text{———————}NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3568).

5. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***2-Oxo-5-methyl-8-isopropyl-[1.2-chromen], 5-Methyl-8-isopropyl-cumarin*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Thymol (Bd. VI, S. 532) und Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) mit konz. Schwefelsäure (v. PECHMANN, WELSH, *B.* **17**, 1647). — Nadeln. Riecht nach Thymol und Cumarin. F: 53°. Kp: 220—230°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

2. ***4-Oxo-8-methyl-5-isopropyl-[1.4-chromen], 8-Methyl-5-isopropyl-chromon*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 8-Methyl-5-isopropyl-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2619) (RUHEMANN, *Soc.* **79**, 921). — Prismen von angenehmem Geruch. F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt grünliche Fluorescenz.

3. ***2-Oxo-4.7-dimethyl-3-äthyl-[1.2-chromen], 4.7-Dimethyl-3-äthyl-cumarin*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 1-tägigen Aufbewahren eines Gemisches von 14 g m-Kresol mit 15 g Äthylacetessigester (Bd. III, S. 691) und 10 ccm Schwefelsäure (FRIES, KLOSTERMANN, *A.* **362**, 26). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzin.

4. ***2-Oxo-3.4.5.7-tetramethyl-[1.2-chromen], 3.4.5.7-Tetramethyl-cumarin*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 492) und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) in Gegenwart von kalter konzentrierter Schwefelsäure (CLAYTON, *Soc.* **93**, 2020). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

5. ***2-Oxo-3.4.6.7-tetramethyl-[1.2-chromen], 3.4.6.7-Tetramethyl-cumarin*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2,5 g asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) und 2,7 g Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2019). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°.

6. ***2-Oxo-3.4.6.8-tetramethyl-[1.2-chromen], 3.4.6.8-Tetramethyl-cumarin*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2019). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°.

7. ***2-Oxo-4.5.6.8-tetramethyl-[1.2-chromen], 4.5.6.8-Tetramethyl-cumarin*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) und Acetessigester in Gegenwart von kalter konzentrierter Schwefelsäure (CL., *Soc.* **93**, 2020). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°.

6. **2-Oxo-3.4.5.6.8-pentamethyl-[1.2-chromen], 3.4.5.6.8-Pentamethyl-cumarin** $C_{14}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus gleichen Gewichtsteilen Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 20-stdg. Aufbewahren (CL., *Soc.* **93**, 2021). — Nadeln. F: 127°.

7. **Lacton der α-[1-Oxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure, Hyposantonin und Isohyposantonin** $C_{15}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel[1]). Infolge der Anwesenheit von drei ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind theoretisch vier diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Bekannt sind nur eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form, das Hyposantonin und das Isohyposantonin, die nicht enantiostereoisomer sind, sondern verschiedenen Reihen angehören.

a) Hyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von Santoninoxim (Syst. No. 2479) in 50%iger Essigsäure mit 5%igem Natriumamalgam unterhalb 50°, neben Isohyposantonin (s. u.) (GUCCI, *G.* **19**, 378). Durch Reduktion von Santoninoximacetat (Syst. No. 2479) mit Natriumamalgam in Essigsäure (GU., GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 13). Neben anderen Produkten aus Santoninphenylhydrazon (Syst. No. 2479) durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung oder durch Einw. von Zinkstaub und konz. Schwefelsäure in alkoh. Lösung (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **19**, 388, 392). Aus „Santoninamin" oder besser aus seinem schwefelsaurem Salz (Syst. No. 2643) bei der Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure in der Kälte oder beim Erwärmen mit Wasser (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 9, 11). — Tafeln (aus Äther oder Benzol). Rhombisch bisphenoidisch (BUCCA, *G.* **19**, 389; **22** I, 14; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 475). F: 152—153° (GU., GR.-C., *G.* **22** I, 13). Sublimiert unzersetzt in Blättchen (GR.-C., *G.* **19**, 388). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und in heißem Alkohol (GU., GR.-C., *G.* **22** I, 13). $[\alpha]_D$: +32,7° (in Benzol; c = 2,4) (GU., GR.-C., *G.* **22** I, 13). Unlöslich in kalten, löslich in heißen Alkalien; löst sich in einem Gemisch aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und sehr verd. Eisenchloridlösung mit pfirsichblütenroter Farbe, die allmählich malachitgrün wird (GR.-C., *G.* **19**, 392). — Beim Kochen mit Jod in Eisessig oder Benzol entsteht Santinsäure (Bd. IX, S. 669) (GR.-C., *G.* **22** I, 37). Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu dem Anhydrid der 3.6-Dimethyl-phthalsäure (Syst. No. 2479) oxydiert (GU., GR.-C., *G.* **22** I, 44). Wird von Zink und Essigsäure in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure zu hyposantoniger Säure (Bd. IX, S. 632) reduziert (GR.-C., *G.* **26** II, 456). Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor entsteht viel Dihydrosantinsäure neben wenig Isodihydrosantinsäure (Bd. IX, S. 646); die beiden Säuren entstehen zu ungefähr gleichen Teilen in Form ihrer Äthylester, wenn man eine alkoh. Lösung von Hyposantonin mit Chlorwasserstoff sättigt (GU., GR.-C., *G.* **22** I, 23). Beim Erwärmen mit verd. Essigsäure auf 100° (GU., *G.* **19**, 379), mit überschüssiger Schwefelsäure oder beim Fällen der alkal. Lösungen von Hyposantonin mit verd. Mineralsäuren (GU., GR.-C., *G.* **19**, 393) entsteht das isomere Isohyposantonin (s. u.). Gießt man eine heiße alkoholische Lösung von Hyposantonin in kochendes Barytwasser, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und fällt mit sehr verd. Salzsäure, so wird Hyposantoninsäure (Bd. X, S. 323)[1]) erhalten (GU., GR.-C., *G.* **22** I, 15). Beim Schmelzen von Hyposantonin mit Kali entsteht 1.4-Dimethyl-naphthalin (Bd. V, S. 570) (BERTOLO, *G.* **32** II, 379).

b) Isohyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$. *B.* Man löst Hyposantonin (s. o.) in der Wärme in kalt gesättigtem Barytwasser und fällt mit verd. Salzsäure (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **19**, 393). Aus Hyposantoninsäure (Bd. X, S. 323)[1]) beim Erhitzen für sich auf 100° oder mit Wasser oder beim Stehenlassen mit verd. Mineralsäuren (GUCCI, GR.-C., *R. A. L.* [4] 7 II, 36; *G.* **22** I,

---

[1]) Diese von GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *R. A. L.* [4] 7 II, 40; *G.* **22** I, 13 angegebene Formel wird durch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110; CL., HA., *Soc.* **1930**, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* **13**, 1117; TSCHITSCHIBABIN, SCHTSCHUKINA, *B.* **63**, 2793; WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 387, 1796, über die Konstitution des Santonins gestützt. Dementsprechend muß der Hyposantoninsäure (Bd. X, S. 323) und Isohyposantoninsäure (Bd. X, S. 323) die Konstitution einer α-[1-Oxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure zuerteilt werden.

18). Bei der Behandlung von Pernitrososantonin (s. bei Santoninoxim, Syst. No. 2479) in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam (FRANCESCONI, FERULLI, G. 33 I, 197). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (BUCCA, G. 19, 394; 22 I, 19; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 475). F: 167—169° (FR., FE.), 167,5—168,5° (GU., GR.-C., G. 22 I, 19), 168,5°; sublimiert in Blättchen (GR.-C., G. 19, 394). Unlöslich in Wasser (GU., GR.-C., G. 22 I, 19), schwer in warmem absolutem Alkohol und kaltem Benzol (GR.-C., G. 22 II, 134), in anderen Lösungsmitteln wie Äther, Chloroform ungefähr ebenso löslich wie Hyposantonin (GU., GR.-C., G. 22 I, 19); löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten in der Wärme (GR.-C., G. 19, 395). $[\alpha]_D$: —70,3° (in Benzol; c = 2,0) (GR.-C., G. 19, 395). $[\alpha]_D$: —73,73° (GU., GR.-C., G. 22 I, 20). — Beim Behandeln mit alkal. Kaliumpermanganatlösung entsteht das Anhydrid der 3.6-Dimethyl-phthalsäure (Syst. No. 2479) (GU., GR.-C., G. 22 I, 44). Beim Kochen mit Jod in Eisessig oder Benzol erhält man Santinsäure (Bd. IX, S. 669) (GR.-C., G. 22 I, 37). Wird von Zink und Essigsäure in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure zu hyposantoniger Säure (Bd. IX, S. 632) reduziert (GR.-C., G. 26 II, 456). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor entsteht viel Dihydrosantinsäure neben wenig Isodihydrosantinsäure (Bd. IX, S. 646); die beiden Säuren entstehen zu ungefähr gleichen Teilen in Form ihrer Äthylester, wenn man eine alkoh. Lösung von Isohyposantonin mit Chlorwasserstoff sättigt (GU., GR.-C., G. 22 I, 23). Beim Schmelzen mit Kali bei 360° entsteht 1.4-Dimethyl-naphthalin (Bd. V, S. 570) (BERTOLO, G. 32 II, 375). Durch Eintragen einer heißen alkoholischen Lösung von Isohyposantonin in kochendes Barytwasser und Fällen mit sehr verd. Salzsäure erhält man Isohyposantoninsäure (Bd. X, S. 323)[1]) (GU., GR.-C., G. 22 I, 20).

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$.

1. *2-Oxo-6-phenyl-[1.2-pyran], 6-Phenyl-pyron-(2), 6-Phenyl-cumalin*

$C_{11}H_8O_2$ = $\begin{matrix} HC\cdot CH:CH \\ C_6H_5\cdot C{-}O{-}CO \end{matrix}$ (mit Doppelbindung zwischen HC und $C_6H_5\cdot C$). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 842; G. 24 I, 533). — V. In der Cotorinde (C., SI., B. 27, 841; G. 24 I, 531). — Nadeln (aus Petroläther). Rhombisch pyramidal (NEGRI, B. 28, 1555; *Z. Kr.* 28, 194; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 645). F: 68° (C., SI., B. 27, 841). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, mäßig in warmem Petroläther (C., SI., B. 27, 842; SEVERINI, G. 26 II, 337). — 6-Phenyl-cumalin liefert bei Behandlung mit Natriumamalgam oder besser beim Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff (mit 40% HI) im Druckrohr auf 160° δ-Phenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 556) (LEBEN, B. 29, 1675; SE.). Bei der Einw. von Brom auf 6-Phenyl-cumalin entsteht x-Brom-[6-phenyl-cumalin] (S. 348), bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) x-Nitro-[6-phenyl-cumalin] (S. 348) (C., SI., B. 27, 843). 6-Phenyl-cumalin gibt bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 110° eine dimere Verbindung $(C_{11}H_8O_2)_2$ (S. 348) (C., SI., B. 27, 845; L.; SE.). Liefert mit bei 0° gesättigter rauchender Bromwasserstoffsäure ein unbeständiges Additionsprodukt (C., SI., B. 27, 841). Beim Kochen von 6-Phenyl-cumalin mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht 6-Oxy-2-phenyl-pyridin bezw. 2-Phenyl-pyridon-(6) (Syst. No. 3115) (L.; SE.). Beim Kochen mit 20%iger Kalilauge entstehen Acetophenon und Benzoesäure (C., SI., B. 27, 844). Beim Schmelzen mit Kali entsteht je nach den Bedingungen Benzoesäure (C., SI., B. 27, 845) oder Diphenyl-carbonsäure-(4) (Bd. IX, S. 671) (C., SI., B. 28, 1555; G. 25 II, 344). 6-Phenyl-cumalin liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und Kali in Methylalkohol 4.5-Dimethyl-6-phenyl-cumalin (S. 350) (C., SI., B. 27, 846; vgl. BOSSI, G. 29 I, 6). Gibt mit Phenolen Additionsprodukte (s. u.), die nur in festem Zustande bestehen (C., SI., B. 28, 1553; L.; SE.). Liefert mit 2 Tln. Anilin die Verbindung $C_{23}H_{20}O_2N_2$ (S. 348) (L.; SE.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{23}H_{22}ON_4$ (S. 348) (C., SI., B. 27, 844).

Verbindung mit Pikrinsäure (Bd. VI, S. 625) $C_{11}H_8O_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Äther). Triklin pinakoidal (BOERIS, G. 26 II, 342; *Z. Kr.* 30, 189; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 640, 646). F: 81—82° (LEBEN, B. 29, 1676; SEVERINI, G. 26 II, 341). — Verbindung mit Brenzcatechin (Bd. VI, S. 759) $C_{11}H_8O_2+C_6H_6O_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (NEGRI, B. 28, 1555; G. 25 II, 336; *Z. Kr.* 28, 193; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 640, 645). F: 64—66° (CIAMICIAN, SILBER, B. 28, 1553; G. 25 II, 335). — Verbindung mit Resorcin (Bd. VI, S. 796) $C_{11}H_8O_2+C_6H_6O_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (NE.). F: 110° (C., SI.). — Verbindung mit Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) $C_{11}H_8O_2+C_6H_6O_2$. Prismen (aus Äther). Triklin pinakoidal (NE.). F: 108° (C., SI.). — Verbindung mit Cotoin (Bd. VIII, S. 419) $C_{11}H_8O_2+C_{14}H_{12}O_4$. V. In der Cotorinde

[1]) Vgl. die Fußnote auf S. 346.

(JOBST, HESSE, *A.* **199**, 29; HESSE, *A.* **282**, 195). *B.* Aus 6-Phenyl-cumalin (S. 347) und Cotoin (C., SI., *B.* **28**, 1553; *G.* **25** II, 334). Blättchen (aus Ligroin). F: 77° (C., SI.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (J., H.). — Verbindung mit Salicylsäure (Bd. X, S. 43) $C_{11}H_8O_2 + C_7H_6O_3$. Krystalle (aus Äther). F: 93° (L.; SE.).

Dimeres 6-Phenyl-cumalin $(C_{11}H_8O_2)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzoesäure bestimmt (LEBEN, *B.* **29**, 1674; SEVERINI, *G.* **26** II, 338). — *B.* Bei längerem Erhitzen von 6-Phenyl-cumalin mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 110°; man wäscht das Produkt mit Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 845; L.; SE.). — Krystallpulver. Schmilzt bei 219° (L.) unter Zersetzung (SE.). Schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Eisessig (L.; SE.).

Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$. *B.* Durch 20 Minuten langes Kochen von 1 Tl. 6-Phenyl-cumalin mit 2 Tln. Anilin und Eingießen der Flüssigkeit in verd. Essigsäure (LEBEN, *B.* **29**, 1677; SEVERINI, *G.* **26** II, 329). — Krystallisiert aus Alkohol in Warzen vom Schmelzpunkt 142° (L.; SE.), aus Benzol in benzolhaltigen Nädelchen, die bei 115—118° schmelzen (L.; SE.). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 6-Oxy-1.2-diphenyl-pyridin bezw. 1.2-Diphenyl-pyridon-(6) (Syst. No. 3185) (L.; SE.).

Verbindung $C_{23}H_{22}ON_4$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Phenyl-cumalin mit überschüssigem Phenylhydrazin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 844). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 198°.

x-Brom-[6-phenyl-pyron-(2)], x-Brom-[6-phenyl-cumalin] $C_{11}H_7O_2Br$. *B.* Aus 6-Phenyl-cumalin und Brom in Chloroform (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 843). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°.

x-Nitro-[6-phenyl-pyron-(2)], x-Nitro-[6-phenyl-cumalin] $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{11}H_7O_2$. *B.* Man erwärmt 2 g 6-Phenyl-cumalin mit 20 ccm Salpetersäure (D: 1,4) bis zum Auftreten nitroser Gase und gießt die Flüssigkeit in Wasser (C., S., *B.* **27**, 843). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 161°.

2. ***2-Benzoyl-furan, Phenyl-α-furyl-keton*** $C_{11}H_8O_2 = \begin{array}{c}HC\text{——}CH\\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Man läßt Brenzschleimsäurechlorid (Syst. No. 2574) auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad einwirken (MARQUIS, *C. r.* **129**, 111; *Bl.* [3] **23**, 33; *A. ch.* [8] **4**, 276). — Ziemlich zähe Flüssigkeit, die bis —15° nicht fest wird. Kp_{750}: 285°; Kp_{44}: 186°; Kp_{19}: 164°. D_0^{15}: 1,1839. n_D^{20}: 1,6055. — Bräunt sich selbst im Dunkeln stark. Wird durch Kaliumpermanganat zu Benzoesäure und einer Säure vom Schmelzpunkt 52° oxydiert.

Oxim $C_{11}H_9O_2N = OC_4H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzoyl-furan in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (MARQUIS, *C. r.* **129**, 112; *Bl.* [3] **23**, 34; *A. ch.* [8] **4**, 277). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 132°; zersetzt sich oberhalb dieser Temp. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entstehen zwei Acetylderivate (F: 68° und 109°). Reduktion mit Natrium in Alkohol führt zu 2-[α-Amino-benzyl]-furan (Syst. No. 2640). Läßt sich durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in Brenzschleimsäureanilid (Syst. No. 2574) überführen.

2-Benzoyl-thiophen, Phenyl-α-thienyl-keton $C_{11}H_8OS = \begin{array}{c}HC\text{——}CH\\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus rohem Thiophen und Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid (COMEY, *B.* **17**, 790; MARCUSSON, *B.* **26**, 2458). Aus 10 g 2-Chlormercuri-thiophen (Syst. No. 2665) und 4,4 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (VOLHARD, *A.* **267**, 179). — *Darst.* s. Organic Syntheses, Vol. XII [New York 1932], S. 62. — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 55° (C.), 56° (V.). Kp: 300° (C.; M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (C.). — Liefert mit überschüssigem Brom 3.5- oder 4.5-Dibrom-2-benzoyl-thiophen (S. 349) (M.). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk unter Bildung von Thiophen, Benzoesäure und Benzol (C.). Gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure in der Wärme eine blaue Färbung (C.).

Oxim $C_{11}H_9ONS = SC_4H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) Niedrigschmelzende Form. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen einer konz. alkoh. Lösung von 2-Benzoyl-thiophen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (COMEY, *B.* **17**, 791). — Prismen. F: 91—92° (C.), 92—93° (HANTZSCH, *B.* **24**, 60). Gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (C.). — Gibt ein bei ca. 80°—84° schmelzendes Acetylderivat, das mit Natronlauge das niedrigschmelzende Oxim zurückliefert (H.).

b) Hochschmelzende Form. *B.* Entsteht in geringer Menge neben dem niedrigschmelzenden Oxim (S. 348) bei Einw. von Hydroxylamin auf 2-Benzoyl-thiophen in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Ätznatron (H., *B.* **24**, 59; vgl. AUWERS, *B.* **23**, 401). — F: 113—114° (H.). Schwerer löslich als die isomere Verbindung (H.). — Liefert ein bei 88—89° schmelzendes Acetylderivat, das mit Natronlauge das hochschmelzende Oxim zurückliefert (H.).

3.5- oder 4.5-Dibrom-2-benzoyl-thiophen $C_{11}H_6OBr_2S$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CBr \\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} BrC\text{——}CH \\ BrC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Formulierung vgl. KITT, *B.* **28**, 1812. — *B.* Man läßt 2-Benzoyl-thiophen (S. 348) mit überschüssigem Brom stehen und erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade (MARCUSSON, *B.* **26**, 2458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80° (M.). — Beim Erhitzen mit Brom im Druckrohr auf 100° entsteht Tetrabromthiophen (S. 34) (M.). Rauchende Salpetersäure erzeugt 3-Nitro-benzoesäure (M.).

Oxim $C_{11}H_7ONBr_2S = SC_4HBr_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen des 3.5- oder 4.5-Dibrom-2-benzoyl-thiophens (s. o.) mit 3 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid und Alkohol im Druckrohr auf 120° (MARCUSSON, *B.* **26**, 2459). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxo-6-methyl-4-phenyl-[1.2-pyran], 6-Methyl-4-phenyl-pyron-(2), 6-Methyl-4-phenyl-cumalin*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} HC\cdot C(C_6H_5):CH \\ CH_3\cdot C\text{——}O\text{——}CO \end{matrix}$. *B.* Neben β-Phenyl-γ.γ-diacetyl-crotonsäure-äthylester (Bd. X, S. 827) und 6-Methyl-4-phenyl-5-acetyl-pyron-(2) (Syst. No. 2481) aus Phenylpropiolsäureäthylester (Bd. IX, S. 634) und Acetylaceton bei mehrtägigem Erhitzen mit Natriumäthylat auf dem Wasserbad (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 780). — Gelbe, prismatische Platten (aus Alkohol), die bei 172° erweichen und bei 180° schmelzen. Kp_{12}: 270—280°.

2. ***4-Oxo-2-methyl-6-phenyl-[1.4-pyran], 2-Methyl-6-phenyl-pyron-(4)*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CH \\ C_6H_5\cdot C\text{–}O\text{–}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 268—271. — *B.* Man fügt zu einer Suspension von trocknem Natriumäthylat in absol. Äther reines Aceton und Phenylpropiolsäureäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 433). — Nadeln (aus Petroläther). F: 87—88°; Kp_{14}: 220—225°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in kaltem Wasser, Petroläther; leicht löslich in Salzsäure unter Bildung eines Hydrochlorids (R., *Soc.* **93**, 433). Barytwasser erzeugt ein Salz, das mit Salzsäure α-Acetyl-α'-benzoyl-aceton (Bd. VII, S. 865) liefert (R., *Soc.* **93**, 1283). — $2C_{12}H_{10}O_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (R., *Soc.* **93**, 434).

3. ***2-o-Toluyl-furan*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-o-Toluyl-thiophens).

2-o-Toluyl-thiophen, o-Tolyl-α-thienyl-keton $C_{12}H_{10}OS$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Thiophen (S. 29), gelöst in der 10-fachen Menge Ligroin, und o-Toluylsäure-chlorid (Bd. IX, S. 464) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (ERNST, *B.* **19**, 3279). — Nicht unzersetzt flüchtiges Öl.

Oxim $C_{12}H_{11}ONS = SC_4H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-o-Toluyl-thiophen und Hydroxylamin (E., *B.* **19**, 3280). — Nicht flüchtiges Öl.

4. ***5-Oxo-2-methyl-4-benzal-furandihydrid, γ-Methyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Benzal-lävulinsäure (Bd. X, S. 735) und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 189). Entsteht auch aus α-Angelicalacton (S. 252) und Benzaldehyd durch Kondensation mit Diäthylamin oder Piperidin (oder weniger vorteilhaft mit Ammoniak, Anilin oder Kaliumcarbonat) bei 110°, kann aber nicht in fester Form aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden (TH., TI., L.). — Gelbe, beim Umkrystallisieren sich leicht zersetzende Krystalle. F: 60—63°.

5. *2^1-Oxo-2-methyl-5-benzyl-furan, 5-Benzyl-2-formyl-furan, 5-Benzyl-furfurol* $C_{12}H_{10}O_2$ = $\frac{HC\text{——}CH}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CHO}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (FENTON, ROBINSON, *Soc.* **95**, 1335). — *B.* Man kocht 5-Chlormethyl-furfurol (S. 290) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FENTON, ROBINSON, *Soc.* **95**, 1335). — Farblose Prismen (aus einem Gemisch von Äther und Petroläther). F: 30,5—31°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Petroläther und Essigsäure. — Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silbernitratlösung und FEHLINGsche Lösung. Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd in Gegenwart von Soda oder mit alkal. Permanganatlösung sowie beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge eine bei 167—169° schmelzende Säure. Die alkoh. Lösung des 5-Benzyl-furfurols wird durch konz. Schwefelsäure blau gefärbt; mit Phloroglucin entsteht in Gegenwart von konz. Salzsäure eine orangerote Färbung.

Oxime [1]) $C_{12}H_{11}O_2N = OC_4H_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot OH$.

a) syn(?)-Form $C_{12}H_{11}O_2N$ = $\frac{OC_4H_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot H}{\overset{\|}{N}\cdot OH}$ (?). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in die äther. Lösung der anti(?)-Form des Oxims (s. u.), dampft die Lösung ein und erhitzt den Rückstand mit verdünnter wäßriger Natronlauge (F., R., *Soc.* **95**, 1336). — Krystalle (aus Petroläther). F: 124°.

b) anti(?)-Form $C_{12}H_{11}O_2N$ = $\frac{OC_4H_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot H}{HO\cdot \overset{\|}{N}}$ (?). *B.* Man schüttelt eine äther. Lösung von 5-Benzyl-furfurol mit einer mit Natronlauge versetzten wäßrigen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und leitet Kohlendioxyd ein (F., R., *Soc.* **95**, 1336). — Farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 99°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln. — Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung, Eindampfen und kurzes Erhitzen des Rückstandes mit verdünnter wäßr. Natronlauge entsteht die syn(?)-Form (s. o.).

Phenylbenzylhydrazon $C_{25}H_{22}ON_2 = OC_4H_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Benzyl-furfurol und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (Bd. XV, S. 532) beim Erhitzen in Essigsäure (F., R., *Soc.* **95**, 1336). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 133°.

6. *2-Methyl-5-benzoyl-furan* $C_{12}H_{10}O_2$ = $\frac{HC\text{——}CH}{C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3}$ (systematische Stammverbindung des 2-Methyl-5-benzoyl-thiophens).

2-Methyl-5-benzoyl-thiophen $C_{12}H_{10}OS$ = $\frac{HC\text{——}CH}{C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3}$. *B.* Aus 3 g 5-Chlormercuri-2-methyl-thiophen (Syst. No. 2665) und 1,3 g Benzoylchlorid bei 100° (VOLHARD, *A.* **267**, 181). — Nadeln (aus Ligroin). F: 124°.

3. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$.

1. *2-Oxo-4.5-dimethyl-6-phenyl-[1.2-pyran], 4.5-Dimethyl-6-phenyl-pyron-(2), 4.5-Dimethyl-6-phenyl-cumalin* $C_{13}H_{12}O_2$ = $\frac{CH_3\cdot C\cdot C(CH_3):CH}{C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\text{——}O\text{——}\dot{C}O}$. *B.* Beim Kochen von 5 g 6-Phenyl-cumalin (S. 347) mit 25 g Methyljodid und einer Lösung von 10 g Ätzkali in 25 ccm Methylalkohol unter einem Druck von ca. 40 cm Quecksilber (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 846; *G.* **24** I, 538). — Nadeln (aus Petroläther). F: 100—101°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Eisessig und Petroläther (C., S.). — Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entsteht Äthylphenylketon (Bd. VII, S. 300) (C., S.). Wird durch Einw. von alkoh. Kalilauge in der Kälte zu $\beta.\gamma$-Dimethyl-γ-benzoyl-crotonsäure (Bd. X, S. 737) aufgespalten (BOSSI, *G.* **29** I, 6).

Verbindung mit Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) $C_{13}H_{12}O_2 + C_6H_6O_2$. Nadeln (aus Äther). F: 113° (LEBEN, *B.* **29**, 1676).

2. *γ-Oxo-α-phenyl-γ-[α-furyl]-propan* $C_{13}H_{12}O_2$ = $\frac{HC\text{——}CH}{H\overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$ (systematische Stammverbindung des $\alpha.\beta$-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[α-thienyl]-propans).

---

[1]) Vgl. S. 281 Anm. 1.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[α-thienyl]-propan, α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[α-thenoyl]-äthan, [α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-α-thienyl-keton $C_{13}H_{10}OSBr_2$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CH \\ HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim allmählichen Hinzufügen von Brom zu einer Lösung von 2-Cinnamoyl-thiophen (S. 353) in Chloroform (BRUNSWIG, *B.* **19**, 2895). — Blättchen (aus Alkohol). F: 157°.

3. ***2-Äthyl-5-benzoyl-furan*** $C_{13}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2-Äthyl-5-benzoyl-thiophens).

2-Äthyl-5-benzoyl-thiophen $C_{13}H_{12}OS$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Man läßt ein Gemenge aus 1 Mol.-Gew. 2-Äthyl-thiophen und überschüssigem Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Aluminiumchlorid an der Sonne stehen und destilliert das erhaltene Produkt mit überhitztem Dampf (MARCUSSON, *B.* **26**, 2461). — Öl. — Durch Schütteln mit Bromwasser entsteht 3 oder 4-Brom-2-äthyl-5-benzoyl-thiophen (s. u.). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure erhält man 3 oder 4-Nitro-2-äthyl-5-benzoyl-thiophen (s. u.).

3 oder 4-Brom-2-äthyl-5-benzoyl-thiophen $C_{13}H_{11}OBrS$ = $\begin{matrix} HC\text{—}CBr \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} BrC\text{—}CH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Formulierung vgl. KITT, *B.* **28**, 1812. — *B.* Durch Schütteln von 2-Äthyl-5-benzoyl-thiophen mit Bromwasser (MARCUSSON, *B.* **26**, 2462). — Hellgelbes Öl. Läßt sich durch Schütteln mit Bromwasser in Tetrabrom-thiophen (S. 34) überführen (M.).

3 oder 4-Nitro-2-äthyl-5-benzoyl-thiophen $C_{13}H_{11}O_3NS$ = $\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot NO_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} O_2N\cdot C\text{—}CH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot S\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Formulierung vgl. KITT, *B.* **28**, 1812. — *B.* Beim Eintragen von rauchender Salpetersäure in gekühltes 2-Äthyl-5-benzoyl-thiophen (MARCUSSON, *B.* **26**, 2464). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (M.). Die alkoh. Lösung wird durch eine Spur Natronlauge violett gefärbt; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Rot über (M.).

4. ***2.5-Dimethyl-3-benzoyl-furan*** $C_{13}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (systematische Stammverbindung des 2.5-Dimethyl-3-benzoyl-thiophens).

2.5-Dimethyl-3-benzoyl-thiophen $C_{13}H_{12}OS$ = $\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man trägt 4 g Aluminiumchlorid, suspendiert in 12 g Schwefelkohlenstoff, in die mit 8 g Benzoylchlorid versetzte Lösung von 4 g 2.5-Dimethyl-thiophen (S. 41) in 12 g Schwefelkohlenstoff unter Umschütteln ein (KITT, *B.* **28**, 1808). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (LOCKE, *B.* **28**, 1809). F: 44—45° (KI.).

4-Brom-2.5-dimethyl-3-benzoyl-thiophen $C_{13}H_{11}OBrS$ = $\begin{matrix} BrC\text{—}C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot S\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen der berechneten Menge Brom, gelöst in Wasser, in die Lösung von 1 g 2.5-Dimethyl-3-benzoyl-thiophen (s. o.) in der 10-fachen Menge Schwefelkohlenstoff unter Umschütteln (KITT, *B.* **28**, 1809, 1812). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 85°.

Oxim $C_{13}H_{12}ONBrS = SC_4Br(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 0,7 g 4-Brom-2.5-dimethyl-3-benzoyl-thiophen (S. 351) mit 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120—130° (KITT, *B.* **28**, 1810). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 176—177°.

5. ***Dimethyl-benzoyl-furan*** $C_{13}H_{12}O_2 = OC_4H(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (systematische Stammverbindung des nachfolgenden Dimethyl-benzoyl-thiophens).

Dimethyl-benzoyl-thiophen $C_{13}H_{12}OS = SC_4H(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt äquimolekulare Mengen Steinkohlenteerthioxen (vgl. S. 41) und Aluminiumchlorid mit einem Überschuß von Benzoylchlorid im Sonnenlicht stehen (KEISER, *B.* **28**, 1806). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56° (KEI.), 50—51° (KITT, *B.* **28**, 1809).

Brom-dimethyl-benzoyl-thiophen $C_{13}H_{11}OBrS = SC_4Br(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von

1 Mol.-Gew. Dimethyl-benzoyl-thiophen (s. o.) in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (KEISER, *B.* **28**, 1806). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78° (KEI.), 77° (KITT, *B.* **28**, 1810).

Oxim $C_{13}H_{12}ONBrS = SC_4Br(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Brom-dimethyl-benzoyl-thiophen (s. o.) mit salpetersaurem Hydroxylamin und Ätznatron beim Erhitzen (KEISER, *B.* **28**, 1807). — Blättchen.

6. ***3¹-Oxo-2-methyl-3-äthyl-5-phenyl-furan, 2-Methyl-5-phenyl-3-acetyl-furan*** $C_{13}H_{12}O_2 = \begin{matrix} HC\!-\!\!-\!C \cdot CO \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} \cdot O \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von α-Phenacyl-α-acetyl-aceton (Bd. VII, S. 866) unter vermindertem Druck (MARCH, *C. r.* **134**, 844; *A. ch.* [7] **26**, 360). — Nadeln. F: 56—57°. Kp_{20}: 187—188°. Löslich in siedendem Petroläther, in Äther und Alkohol.

Oxim $C_{13}H_{13}O_2N = OC_4H(CH_3)(C_6H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 2-Methyl-5-phenyl-3-acetyl-furan (s. o.) beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Pottasche in wäßrig-alkoholischer Lösung (M., *C. r.* **134**, 845; *A. ch.* [7] **26**, 362). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 111—112°. Löslich in Äther, sehr leicht in siedendem Alkohol.

Semicarbazon $C_{14}H_{15}O_2N_3 = OC_4H(CH_3)(C_6H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-5-phenyl-3-acetyl-furan (s. o.) mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (M., *C. r.* **134**, 845; *A. ch.* [7] **26**, 361). — F: 251—252°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Essigsäure.

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Lacton der 8-Oxy-naphthoesäure-(1), Naphtholacton

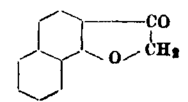
$C_{11}H_6O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung der 8-Amino-naphthoesäure-(1) (Bd. XIV, S. 534) in verd. Alkalilauge mit Kaliumnitrit, gießt unter Eiskühlung in verd. Schwefelsäure und erhitzt auf dem Wasserbad (EKSTRAND, *B.* **19**, 1138; *J. pr.* [2] **38**, 278). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 108°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in kalter Alkalilauge.

Lacton der 5(?)-Chlor-8-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_5O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. GOLDSTEIN, FRANCEY, *Helv. chim. Acta* **15** [1932], 1366. — *B.* Beim Einleiten von Chlor in die mit etwas Jod versetzte Lösung des Naphtholactons in Schwefelkohlenstoff (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (E.).

Lacton der 5-Brom-8-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_5O_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, FRANCEY, *Helv. chim. Acta* **15** [1932], 1366. — *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Naphtholactons in Schwefelkohlenstoff mit Brom und etwas Jod (EKSTRAND, *B.* **19**, 1139; *J. pr.* [2] **38**, 281). — Nadeln (aus Eisessig). F: 192°; schwer löslich in Alkohol (E.).

Lacton der x-Nitro-8-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_5O_4N = O_2N \cdot C_{11}H_5O_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Naphtholactons mit Salpetersäure (D: 1,24) und etwas roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 281). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 242°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_8O_2$.



1. ***3-Oxo-6.7-benzo-cumaran, 6.7-Benzo-cumaranon*** $C_{12}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-6.7-benzo-cumaron, S. 128.

2. ***2-Oxo-4.5-benzo-cumaran, Lacton der [2-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure*** $C_{12}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Bd. X, S. 338) durch Destillation unter vermindertem Druck (STOERMER, *A.* **313**, 92). — Nadeln (aus Alkohol), die sich allmählich hellgrün färben. F: 104°. Kp_{20}: 234°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Lacton der [6 oder 7-Brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{12}H_7O_2Br$, Formel I oder II. *B.* Aus [6 oder 7-Brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Bd. X, S. 338) beim Destillieren unter vermindertem Druck (ST., *A.* **313**, 93). — Krystalle. F: 97°. Kp_{30}: etwa 310°.

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

3. ***Naphthalid*** $C_{12}H_8O_2$, Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen in diesem Handbuch:

[Strukturformel]

3. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-[α-furyl]-α-propylen, α-Benzoyl-β-[α-furyl]-äthylen, Furfurylidenacetophenon*** $C_{13}H_{10}O_2$ = $\frac{HC{-}{-}CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Vermischen von 9,6 g Furfurol und 12 g Acetophenon, gelöst in 100 g Alkohol, mit 6 g 10%iger Natronlauge (v. KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* **29**, 2248). Man setzt eine Lösung äquimolekularer Mengen von Furfurol und Acetophenon zu kalter absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung und läßt die Mischung 2 Stdn. stehen (SEMMLER, *B.* **39**, 729; S., ASCHER, *B.* **42**, 2356). — Öl. Kp: 317° (v. K., P.); Kp_{11}: 187° (S.); Kp_9: 181—182° (S., A.). D^{20}: 1,1140 (S.); D_4^{17}: 1,15 (S., A.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propan (S. 68) und α-Phenyl-γ-[α-furyl]-propylalkohol (S. 128) (S.; S., A.); letztere Verbindung entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (S., A.). Läßt sich durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure, Abdestillieren des Alkohols und Kochen des Rückstandes mit verd. Salzsäure in δ-Phenacyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 821) überführen (KEHRER, IGLER, *B.* **32**, 1178; K., *B.* **34**, 1263).

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[α-furyl]-α-propylen*** $C_{13}H_{10}O_2$ = $\frac{HC{-}{-}CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$ (systematische Stammverbindung des γ-Oxo-α-phenyl-γ-[α-thienyl]-α-propylens).

γ-Oxo-α-phenyl-γ-[α-thienyl]-α-propylen, α-Phenyl-β-[α-thenoyl]-äthylen, 2-Cinnamoyl-thiophen, Styryl-α-thienyl-keton $C_{13}H_{10}OS$ = $\frac{HC{-}{-}CH}{HC\cdot S\cdot C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Man sättigt ein Gemisch äquimolekularer Mengen α-Acetothienon (S. 287) und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff, läßt einige Tage stehen, erhitzt dann im Wasserbade und krystallisiert den Rückstand aus Ligroin um (BRUNSWIG, *B.* **19**, 2895). — Nadeln. F: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform und heißem Alkohol.

4. γ-Oxo-γ-[p-tolyl]-α-[α-furyl]-α-propylen, α-p-Toluyl-β-[α-furyl]-äthylen, 4-Methyl-ω-furfuryliden-acetophenon $C_{14}H_{12}O_2$ = $\frac{HC{-}{-}CH}{HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$.

B. Aus Furfurol und Methyl-p-tolyl-keton in Alkohol mittels 10%iger Natronlauge (v. KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* **29**, 2248). — Gelbe Spieße. F: 67°. Kp: 330°.

5. 5-Oxo-3.4-dimethyl-2-cinnamal-furandihydrid, α.β-Dimethyl-γ-cinnamal-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{15}H_{14}O_2$ = $\frac{CH_3\cdot C{=}{=}C\cdot CH_3}{OC\cdot O\cdot C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$.

B. Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zu einem auf 150° erhitzten Gemisch von Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 445) und β-benzal-propionsaurem Natrium (Bd. IX, S. 612) (THIELE, *A.* **306**, 242). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Äther, leicht in Aceton. Die Lösung in alkoh. Kalilauge färbt sich an der Luft sehr schnell dunkelbraun. — Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak

bei 125—130° hauptsächlich die Verbindung $C_{15}H_{17}O_2N$ (s. u.), bei 150° hauptsächlich 5-Oxo-3.4-dimethyl-2-cinnamal-pyrroldihydrid (Syst. No. 3186).

Verbindung $C_{15}H_{17}O_2N$ [vielleicht $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(NH_2) \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$]. *B.* Durch Erhitzen von 5-Oxo-3.4-dimethyl-2-cinnamal-furandihydrid (S. 353) mit gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak auf 125—130°, neben einer geringen Menge 5-Oxo-3.4-dimethyl-2-cinnamal-pyrroldihydrid (Syst. No. 3186) (T., *A.* **306**, 245). — Weiße Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 113°, wasserfrei bei 142°. Leicht löslich in Aceton oder Alkohol, schwer in Äther oder kaltem Benzol, sehr wenig in Wasser. — Wird durch Mineralsäuren in der Kälte oder durch Erhitzen auf 130—135° allmählich in 5-Oxo-3.4-dimethyl-2-cinnamal-pyrroldihydrid übergeführt.

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_2$.

1. ***2-Oxo-6.7-benzo-[1.2-chromen], 6.7-Benzo-cumarin, [Naphtho-2'.3':5.6-pyron-(2)]***[1] $C_{13}H_8O_2$, s. nebenst. Formel. Ein von v. PECHMANN, WELSH, *B.* **17**, 1651 beschriebenes, bei 141° schmelzendes Benzocumarin, dem vermutungsweise die obiger Formel entsprechende Konstitution zugeschrieben worden war („Iso-β-naphthocumarin"), ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BOEHM, PROFFT, *Ar.* **1931**, 26; DEY, RAU, SANKARANARAYANAN, *C.* **1932** II, 1019 als „α-Naphthocumarin" (S. 359) erkannt worden.

2. ***Fluoron*** $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Für die vom Namen „Fluoron" abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die eingezeichnete Bezifferung angewandt.

3. ***9-Oxo-xanthen, Dibenzo-γ-pyron, Xanthon*** $C_{13}H_8O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}>C_6H_4$. Bezifferung der vom Namen „Xanthon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — *B.* Entsteht in geringer Menge neben Diphenylenoxyd (S. 70) beim Überleiten von Phenoldämpfen über erhitztes Bleioxyd (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 399; GRAEBE, *A.* **174**, 193; **254**, 279; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **14**, 192). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Phenol in mit etwas Wasser versetztem Ätzkali bei 200° entsteht Xanthon in geringer Menge neben Salicylsäure und anderen Produkten (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 3212). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Triphenylphosphat (Bd. VI, S. 179) mit mehr als 3 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat, neben Phenol und etwas Diphenyläther (FOSSE, *C. r.* **136**, 1007; *Bl.* [3] **31**, 249). Beim Erwärmen von 2-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 155) mit Bleioxyd (GRAEBE, ULLMANN, *B.* **29**, 825). Aus 2.2'-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 313) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 320), durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure oder durch Eindampfen in alkal. Lösung (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 289). Bei der trocknen Destillation von 2-chlor-benzoesaurem Natrium, neben anderen Produkten (RI., *J. pr.* [2] **28**, 278). Nach RI., *J. pr.* [2] **28**, 278 entsteht Xanthon neben anderen Produkten auch bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf 2-phenyl-benzoesaures Natrium (Bd. IX, S. 669). In geringer Menge neben Phenol beim Erhitzen von Salicylsäure auf 250° (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 217; GR., EI., *A.* **269**, 324; vgl. RI., *J. pr.* [2] **28**, 278). Durch Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 240° und Destillation des mit Wasser ausgekochten Reaktionsproduktes wird Xanthon neben Phenol erhalten (GOLDSCHMIEDT, *M.* **4**, 123). Durch Erhitzen von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und langsames Destillieren des Reaktionsproduktes (W. H. PERKIN, *B.* **16**, 339; *Soc.* **43**, 35; vgl. R. MEYER, HOFFMEYER, *B.* **25**, 2120 Anm. 2). Durch Destillation von Mono- oder Dinatriumsalicylat mit Phosphorpentoxyd (RI., *J. pr.* [2] **28**, 278). Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Dinatriumsalicylat und Destillation des Produktes, neben Phenol (RI., *J. pr.* [2] **28**, 274, 307; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 196). Aus Dinatriumsalicylat und 2-Chlor-benzoylchlorid, neben anderen Produkten (RI., *J. pr.* [2] **28**, 278). Bei der Destillation eines Gemenges von Triphenylphosphat und Mononatriumsalicylat, neben 2-Phenyl-benzoesäure, Diphenyläther, Phenol und einer Verbindung $(C_6H_4O)_x$ (Bd. X, S. 63) (RI., *J. pr.* [2] **28**, 275, 309). Xanthon entsteht auch aus Triphenylphosphat und dem Mononatriumsalz der m- oder p-Oxy-benzoesäure (RI., *J. pr.* [2] **28**,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

277). Aus Phenyläthersalicylsäure (Bd. X, S. 65) bei mehrstündigem Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure oder schneller beim Erwärmen (GR., B. 21, 503). Beim Erhitzen von Phenyläthersalicylsäure mit konz. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder PCl_5 (ABBENZ, A. 257, 77). Entsteht neben Phenol und Diphenyläther bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Phenyläthersalicylsäure im Wasserstoffstrom (JEITELES, M. 17, 66). Aus Phenyläthersalicylsäure und Zinntetrachlorid (STAEDEL, MOYAT, A. 283, 179). Xanthon entsteht auch durch Destillation von Salol (Bd. X, S. 76) unter gewöhnlichem Druck, neben Phenol und Kohlendioxyd (SEIFERT, J. pr. [2] 31, 478; vgl. dazu STROHBACH, B. 34, 4136). Durch Einw. von konz. Alkalilaugen auf Phenyläthersalicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 79) entsteht Xanthon neben Phenyläthersalicylsäure (Bd. X, S. 65) (FOSSE, Bl. [3] 31, 253). Bei der Destillation von 4-oxy-benzoesaurem Calcium in geringer Menge, neben Phenol und Diphenylenoxyd (GOLDSCHMIEDT, M. 4, 128). Durch Kochen von diazotiertem 2.2'-Diamino-benzophenon (Bd. XIV, S. 87) mit Wasser, neben 1-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) (STAEDEL, A. 283, 175; HEYL, B. 31, 3034; J. pr. [2] 59, 441). Durch gelindes Erwärmen von Xanthen (S. 73) in Eisessig mit Chromsäure (MERZ, WEITH, B. 14, 192; GRAEBE, EBRARD, B. 15, 1679). Aus Xanthen durch Erwärmen mit Salpetersäure auf 100° oder durch Kochen mit Permanganatlösung (SALZMANN, WICHELHAUS, B. 10, 1400). Bei der Oxydation von Xanthydrol (S. 129) (R. MEYER, SAUL, B. 26, 1277). Durch Erhitzen von 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) mit der äquimolekularen Menge Xanthydrol in essigsaurer Lösung, neben 1.2;7.8-Dibenzo-xanthen (S. 90) (FOSSE, C. r. 135, 40). Bei der Destillation von Fluoran (Syst. No. 2751) oder Hydrofluoransäure (Syst. No. 2584) mit gebranntem Kalk (R. MEYER, HOFFMEYER, B. 25, 2119).

Darst. Man kocht Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, destilliert den nach Entfernen von Essigsäure und Essigsäureanhydrid hinterbleibenden Rückstand, wäscht das krystallinische Destillat mit Alkohol und krystallisiert es aus Alkohol um (W. H. PERKIN, B. 16, 339). Man erhält in Fraktionierkölbchen je 100 g Salicylsäurephenylester 6—7 Stunden derart im Sieden, daß das entstehende Phenol fortwährend langsam abdestilliert; sobald 35—40 g Phenol übergegangen sind, destilliert man das Xanthon rasch ab, wäscht das Destillat mit heißer verdünnter Natronlauge und kocht es mit Alkohol auf (GRAEBE, A. 254, 280; vgl. auch Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 537).

Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (BEHR, VAN DORP, B. 7, 399; MERZ, WEITH, B. 14, 192; KLEPL, J. pr. [2] 28, 218; RICHTER, J. pr. [2] 28, 274), 173,5° (W. H. PERKIN, B. 16, 340; Soc. 43, 35), 174° (FOSSE, C. r. 136, 1007; Bl. [3] 31, 249). Leicht sublimierbar (RI.). Kp_{780}: 349—350° (GRAEBE, A. 254, 282). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (STAEDEL, A. 283, 176; KLEPL). Löslich in Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (SALZMANN, WICHELHAUS; vgl. RI.; B., VAN D.), wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (RI.; SA., WI.). Siedender Alkohol löst 8,5%, kalter Alkohol 0,7% Xanthon (RI.). Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren (B., VAN D.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz (GR., EBRARD, B. 15, 1679; R. MEYER, Ph. Ch. 24, 490). Fluorescenzspektrum in alkoh. Lösung: STARK, R. MEYER, C. 1907 I, 1526. Über die Fluorescenz in der Xanthongruppe vgl. R. MEYER, Ph. Ch. 24, 490. Luminescenzerscheinungen unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen: O. FISCHER, C. 1908 II, 1406. — Xanthon wird durch Kaliumpermanganat, noch leichter durch Chromsäure in Eisessig völlig oxydiert (RI., J. pr. [2] 28, 291). Wird durch Destillation mit Zinkstaub (GR., A. 254, 282) oder durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) bei Gegenwart von rotem Phosphor im Einschmelzrohr auf 160° (RI., J. pr. [2] 28, 280) zu Xanthen (S. 73) reduziert. Durch Behandlung einer Lösung von Xanthon in 45%igem Alkohol mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad entsteht Xanthydrol (S. 129) (RI., J. pr. [2] 28, 290; vgl. R. MEYER, SAUL, B. 26, 1279). Xanthon wird auch von Zinkstaub und alkoh. Natronlauge in der Hitze zu Xanthydrol reduziert (R. M., SAUL, B. 26, 1276). Bei kurzem Kochen von Xanthon in Eisessig mit Zinkstaub und einigen Tropfen Salzsäure entsteht Dixanthylen (Syst. No. 2686) (GURGENJANZ, v. KOSTANECKI, B. 28, 2310; WERNER, B. 34, 3306); bei Verwendung von Bromwasserstoffsäure an Stelle der Salzsäure wird das Zinkbromid-Doppelsalz des Dixanthyliumbromids (Syst. No. 2730) erhalten (WER., B. 34, 3307). Beim Verreiben von Xanthon mit Brom unter Wasser entsteht 2.7-Dibrom-xanthon (S. 356) (B., VAN D.) neben geringen Mengen 3-Brom-xanthon (S. 356) (RI., J. pr. [2] 28, 292; GR., A. 254, 285; vgl. DHAR, Soc. 109 [1916], 745; 117 [1920], 1060). Beim Erhitzen von Xanthon mit 2 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 180° wird 2.7-Dibrom-xanthon neben anderen Bromierungsprodukten gebildet (A. G. PERKIN, Soc. 43, 193; vgl. DHAR, Soc. 109, 745). Beim 1-stdg. Erhitzen von Xanthon mit rauchender Salpetersäure entsteht 2.7-Dinitro-xanthon (β-Dinitroxanthon, S. 357) neben einem Isomeren (α-Dinitroxanthon, S. 357) (RI., J. pr. [2] 28, 292; GR., A. 254, 286); läßt man Xanthon mit kalter rauchender Salpetersäure einige Tage stehen, so wird nur α-Dinitroxanthon gebildet (GR., A. 254, 286). Beim Erhitzen von 1 Tl. Xanthon mit 3 Tln. KOH auf 200° wird 2.2'-Dioxybenzophenon (Bd. VIII, S. 313) erhalten (RI., J. pr. [2] 28, 285); bei höherer Temperatur tritt

Zerfall ein unter Bildung von Phenol und Salicylsäure (MERZ, WEITH; RI.; GOLD., *M.* **4**, 124, 129). Beim 3—4-stdg. Erhitzen von Xanthon mit 2 Tln. KOH und 2 Tln. Alkohol im Druckrohr auf 180° entsteht 2.2′-Dioxy-benzophenon (GR., FEER, *B.* **19**, 2609; GR., *A.* **254**, 283). Beim Erhitzen von Xanthon mit Phosphorpentasulfid auf 140—150° entsteht Xanthion (S. 357) (R. MEYER, SZANECKI, *B.* **33**, 2580). Xanthon reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (SPIEGLER, *B.* **17**, 808). Durch Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode lassen sich 9-Phenyl-xanthyliumsalze (S. 139) erhalten (BÜNZLY, DECKER, *B.* **37**, 2933).

$C_{13}H_8O_2 + AlBr_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Xanthon und Aluminiumbromid in heißem Benzol (KOHLER, *Am.* **27**, 254). Gelbe Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Xanthon-anil $C_{19}H_{13}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)}{O}>C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2′-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 313) mit Anilin unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 200° (GRAEBE, RÖDER, *B.* **32**, 1689). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 134,5°. Unlöslich in Alkalien. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. — Aus der Lösung in konz. Salzsäure scheidet sich ein gelbes Hydrochlorid aus, das beim Kochen mit Wasser in Xanthon und Anilin zerfällt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Xanthen (S. 73). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße alkoh. Lösung bildet sich Xanthion (S. 357).

Xanthon-oxim $C_{13}H_9O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{O}>C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von Xanthion (S. 357) in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (GR., R., *B.* **32**, 1690). — Krystalle. F: 161°. Die hellgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau. Löslich in Salzsäure. — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Xanthon.

Xanthon-phenylhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{O}>C_6H_4$. *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von Xanthion mit Phenylhydrazin in Alkohol (GR., R., *B.* **32**, 1690). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Xanthon.

2-Chlor-xanthon $C_{13}H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 103) und 10 Tln. konz. Schwefelsäure bei 100° (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 366; **371**, 388). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 171°. Sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol; die schwach gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün.

3-Chlor-xanthon $C_{13}H_7O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 102) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 183; **371**, 389). — Undurchsichtige Krystallaggregate (aus Benzol + Petroläther). F: 130°. — Läßt sich durch Eintragen der benzolischen Lösung in eine äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid und Zersetzen des entstehenden Produkts in 3-Chlor-9-phenyl-xanthydrol (S. 140) überführen.

3-Brom-xanthon $C_{13}H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 107) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GO., CO., *A.* **370**, 187; **371**, 389). Durch Verreiben von Xanthon mit Brom unter Wasser in geringer Menge, neben 2.7-Dibrom-xanthon (s. u.) (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 292; GRAEBE, *A.* **254**, 283; vgl. DHAR, *Soc.* **109** [1916], 745; **117** [1920], 1060). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 126° (GO., CO.), 133° (DHAR). Destilliert unzersetzt (GR.). — Läßt sich durch Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode in 3-Brom-9-phenyl-xanthydrol (S. 140) überführen (GO., CO.).

2.7-Dibrom-xanthon $C_{13}H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verreiben von Xanthon mit Brom unter Wasser (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 399), neben geringen Mengen 3-Brom-xanthon (s. o.) (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 292; GRAEBE, *A.* **254**, 283; vgl. DHAR, *Soc.* **109** [1916], 745; **117** [1920], 1060). Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Xanthon mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 180° (A. G. PERKIN, *Soc.* **43**, 193; GR.); man krystallisiert aus Alkohol um (A. G. P.; vgl. DHAR, *Soc.* **109**, 745). Aus 5.5′-Dibrom-2-oxy-2′-äthoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 314) durch Kochen mit alkoh. Kali (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1488, 1494), durch Erwärmen mit $n/_{20}$ Kalilauge auf dem Wasserbade oder durch Erhitzen mit Ammoniak auf ca. 120° (DIELS, ROSENMUND, *B.* **39**, 2361). Beim Erhitzen von 5-Brom-salicylsäure (Bd. X, S. 107) mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid

(Gr., *A.* **254**, 284). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212,5—213,5° (A. G. P.), 213° (D., Bu.), 212—212,5° (Gr.), 211—212° (Be., van D.), 210° (Ri.). Sublimiert in Nadeln (A. G. P.). Schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in siedendem Eisessig, leicht in Benzol und Ligroin (A. G. P.; D., Bu.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresziert nicht (A. G. P.). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht zersetzt (A. G. P.).

x.x.x-Tribrom-xanthon $C_{13}H_5O_2Br_3$. *B.* Beim Erhitzen von x.x.x-Tribrom-[phenyl-äthersalicylsäure] (Bd. X, S. 66) mit konz. Schwefelsäure auf 150° (Arbenz, *A.* **257**, 87). — Nadeln (aus Benzol). Sublimierbar. Wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

3-Nitro-xanthon $C_{13}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 116) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (Ullmann, Wagner, *A.* **355**, 362). Man erwärmt 5-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Benzol und kocht die erhaltene Lösung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (U., W.). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol 3-Amino-xanthon (Syst. No. 2643).

2.4-Dinitro-xanthon $C_{13}H_6O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 4.6-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 122) in Benzol mit Phosphorpentachlorid, fügt nach Erkalten wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu, erwärmt noch kurze Zeit und zersetzt das Produkt durch Eiswasser (Ullmann, *A.* **366**, 87). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 206°. Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in heißem Eisessig und heißem Benzol mit schwach gelber Farbe.

2.7-Dinitro-xanthon, β-Dinitroxanthon $C_{13}H_6O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Baeyer, *A.* **372** [1910], 138; Dhar, *Soc.* **117** [1920], 1063; Le Fèvre, *Soc.* **1928**, 3249. — *B.* Durch 1-stündiges Erhitzen von Xanthen (S. 73) oder von Xanthon mit rauchender Salpetersäure und Eingießen des Produkts in kaltes Wasser (Salzmann, Wichelhaus, *B.* **10**, 1401), neben α-Dinitroxanthon (s. u.) (Richter, *J. pr.* [2] **28**, 292; Graebe, *A.* **254**, 286); man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Benzol; 2.7-Dinitro-xanthon scheidet sich zuerst ab (Ri.; Gr.). Man trägt allmählich Xanthon in ein Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure (D: 1,45) und konz. Schwefelsäure ein, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisiert es aus Benzol oder Alkohol um (A. G. Perkin, *Soc.* **43**, 189). Aus 4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 118) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 150° (Arbenz, *A.* **257**, 85). — Durchsichtige farblose Blättchen (aus Benzol), seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 260° (Sa., Wi.; Ri.; Gr.), 262° (A. G. P.). Sublimiert in Nadeln (A. G. P.). Wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Benzol und Chloroform (Ri.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.7-Diamino-xanthon (Syst. No. 2643) (A. G. P.; Gr.).

x.x-Dinitro-xanthon, α-Dinitroxanthon $C_{13}H_6O_6N_2 = C_{13}H_6O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim 1-stündigen Erhitzen von Xanthon mit rauchender Salpetersäure, neben 2.7-Dinitro-xanthon (s. o.) (Richter, *J. pr.* [2] **28**, 292; Graebe, *A.* **254**, 286). Bleibt Xanthon einige Tage mit kalter rauchender Salpetersäure stehen, so entsteht nur α-Dinitroxanthon (Gr., *A.* **254**, 286). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 190° (Gr.). Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol (Ri.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das entsprechende Diaminoxanthon (Syst. No. 2643) (Gr.).

Xanthion $C_{13}H_8OS = C_6H_4<\substack{CS\\O}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Xanthon-anil (S. 356) in Alkohol (Graebe, Röder, *B.* **32**, 1689). Beim Erhitzen von 10 g Xanthon mit 12 g Phosphorpentasulfid auf 140—150° (R. Meyer, Szanecki, *B.* **33**, 2580). — Nadeln (aus Alkohol), die im auffallenden Licht dunkelrot oder braunrot, im durchfallenden gelb erscheinen (Gr., Rö.; R. M., Sz.). F: 156° (Gr., Rö.), 155—156° (R. M., Sz.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (R. M., Sz.). Löst sich in Alkohol grün mit starker roter oder rotbrauner Fluorescenz, in Schwefelkohlenstoff grün (Gr., Rö.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün (Gr., Rö.; R. M., Sz.). — Liefert mit Hydroxylamin das Oxim (S. 356), mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon (S. 356) des Xanthons (Gr., Rö.). Geht beim Kochen mit alkoh. Natronlauge in Xanthon über (R. M., Sz.).

9-Oxo-thioxanthen, Thioxanthon $C_{13}H_8OS = C_6H_4<\substack{CO\\S}>C_6H_4$. *B.* Durch $^1/_2$ bis 1-stündiges Erwärmen von 1 g S-Phenyl-thiosalicylsäure (Bd. X, S. 126) mit 5—6 ccm konz. Schwefelsäure auf 100° und Fällen mit Wasser (Ziegler, *B.* **23**, 2471; Graebe,

SCHULTESS, *A.* **263**, 8). Entsteht in geringer Menge neben Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) und anderen Produkten durch 6-stündiges Erhitzen von Thiosalicylsäure mit Essigsäureanhydrid auf 140° und Destillation des Reaktionsprodukts oder auch durch trockne Destillation von Thiosalicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 132) (F. MAYER, *B.* **42**, 1133). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 207° (Z.), 209° (GR., SCH.; F. M.). Kp_{718}: 371—373° (Z.). Sublimierbar (Z.; GR., SCH.). Leicht löslich in heißem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (GR., SCH.); unlöslich in Alkalilaugen (Z.; GR., SCH.). Die im durchfallenden Licht gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert stark (Z.) mit grüner Farbe (R. MEYER, SZANECKI, *B.* **33**, 2581; F. M.). — Thioxanthon geht durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in Thioxanthon-S-dioxyd (s. u.) über (GR., SCH.; F. M.). Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub teilweise, durch Erhitzen mit 50—57%iger Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von rotem Phosphor auf 160° bis 180° fast quantitativ zu Thioxanthen (S. 74) reduziert (GR., SCH.). Beim Erhitzen von Thioxanthon in Eisessig mit Zinkstaub unter tropfenweiser Zugabe von etwas Salzsäure entsteht Bis-thioxanthylen (Syst. No. 2686) (F. M.). Beim Erwärmen von Thioxanthon mit alkoh. Kaliumäthylatlösung und Zinkstaub auf dem Wasserbad entsteht Thioxanthydrol (S. 130) (F. M.). Beim Erhitzen von Thioxanthon mit Ätzkali auf 230° erhält man S-Phenylthiosalicylsäure (GR., SCH.). Beim Erhitzen von Thioxanthon mit Phosphorpentasulfid auf 165° entsteht Thioxanthion (S. 359) (R. M., Sz.). Thioxanthon reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (Z.; GR., SCH.). Durch Behandlung von Thioxanthon mit Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode lassen sich 9-Phenyl-thioxanthyliumsalze (S. 141) erhalten (BÜNZLY, DECKER, WITTMANN, *B.* **37**, 2936).

Thioxanthon-S-dioxyd, 2.2'-Carbonyl-diphenylsulfon, Benzophenonsulfon $C_{13}H_8O_3S = C_6H_4<\substack{CO\\SO_2}>C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure, neben Benzophenon-disulfonsäure-(3.3') (?) (Bd. XI, S. 328) (BECKMANN, *B.* **6**, 1112; vgl. auch GRAEBE, SCHULTESS, *A.* **263**, 11). Man erhitzt Diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 127) in konz. Schwefelsäure 20 Minuten auf 180—190° (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 735) oder 14 Stunden auf 125° (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 407). Durch Oxydation von Thioxanthen-S-dioxyd (S. 74) mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 408). Bei der Oxydation von Thioxanthon (S. 357) oder von Thioxanthen (S. 74) mit CrO_3 und Eisessig (GR., SCH., *A.* **263**, 10). — Schwach gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Chloroform). F: 187° (U., LE.), 186—187° (B., *B.* **6**, 1112), 185° (GR., SCH.), 184,5° (W., D.). Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol (B., *B.* **6**, 1112; GR., SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (GR., SCH.; U., LE.). — Einw. von Wasser bei 180—200°: B., *B.* **8**, 992. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali eine blaue Lösung, die beim Stehen an der Luft gelb, beim Erwärmen wieder blau wird (GR., SCH.; W., D.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge und Zinkstaub eine erst violette, dann blaue Lösung; bei längerer Einw. tritt Entfärbung ein (GR., SCH.; W., D.). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von rotem Phosphor auf 160—170° zu Thioxanthen-S-dioxyd reduziert (GR., SCH.).

2-Chlor-thioxanthon-S-dioxyd, 2-Chlor-benzophenonsulfon (zu dieser Stellungsbezeichnung vgl. F. MAYER, *B.* **42**, 3049 Anm. 1) $C_{13}H_7O_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Chlor-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 128) mit Phosphorpentachlorid unter langsamem Steigern der Temperatur auf 220—230° (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 739). — Schwach gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 222°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

[Formel: CO, ·Cl, SO₂]

1-Nitro-thioxanthon $C_{13}H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine heiße Lösung von 3'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 126) und Thionylchlorid in Benzol (F. MAYER, *B.* **42**, 3065). — Strohgelbe Nadeln (aus heißem Eisessig oder Benzol). F: 237°. Schwer löslich in Eisessig und Benzol, kaum in Alkohol.

[Formel: NO₂, CO, S]

2-Nitro-thioxanthon $C_{13}H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch langsames Erhitzen von 4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 127) oder von 4'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 127) mit Phosphorpentachlorid auf 160—170° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung (F. M., *B.* **42**, 3055). — Hell- bis dunkelbraune Blätter (aus Eisessig). F: 219° bis 221°. Schwer löslich in Benzol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol. — Gibt mit Chromsäure in Eisessig 2-Nitro-thioxanthon-S-dioxyd (s. u.). Wird durch Kochen in Eisessig mit Zinnchlorür zu 2-Amino-thioxanthon (Syst. No. 2643) reduziert.

[Formel: CO, ·NO₂, S]

2-Nitro-thioxanthon-S-dioxyd, 2-Nitro-benzophenonsulfon $C_{13}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-thioxanthon durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (F. M., *B.* **42**, 3055). —

[Formel: CO, ·NO₂, SO₂]

Tafeln (aus Eisessig). F: 254—255°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

3-Nitro-thioxanthon $C_{13}H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein heißes Gemisch von 5-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 133) und Thionylchlorid in Benzol (F. M., *B.* **42**, 3067). — Blättchen (aus Eisessig). F: 247°.

4-Nitro-thioxanthon $C_{13}H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 126) oder 2'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 127) analog der Bildung des 2-Nitro-thioxanthons (S. 358) (F. M., *B.* **42**, 3062). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 215°. Schwer löslich in Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig 4-Nitro-thioxanthon-S-dioxyd (s. u.). Läßt sich durch Reduktion und Kochen des entstandenen braunen Pulvers mit Essigsäureanhydrid in 4-Acetamino-thioxanthon (Syst. No. 2643) überführen.

4-Nitro-thioxanthon-S-dioxyd, 4-Nitro-benzophenonsulfon $C_{13}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 1—2-stündigen Kochen von 4-Nitro-thioxanthon in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure (F. M., *B.* **42**, 3062). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 240°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol.

Thioxanthion, Dithioxanthon $C_{13}H_8S_2 = C_6H_4{<}^{CS}_{S}{>}C_6H_4$. *B.* 10 g Thioxanthon (S. 357) werden mit 13 g Phosphorpentasulfid auf 165° erhitzt (R. Meyer, Szanecki, *B.* **33**, 2581). — Gelbes Pulver. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei ca. 215° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Alkohol. In konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe und gelber Fluorescenz löslich.

4. ***4-Oxo-7.8-benzo-[1.4-chromen], 7.8-Benzo-chromon, [Naphtho-1'.2':2.3-pyron-(4)]***[1] („α-Naphthochromon") $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der 7.8-Benzo-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2619) über den Schmelzpunkt (v. Kostanecki, Froemsdorff, *B.* **35**, 860). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol), die an der Luft zu Pulver zerfallen. F: 125° (Heywang, v. K., *B.* **35**, 2887 Anm.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert intensiv blaugrün (v. K., Fr.). — Wird von siedender Natriumäthylatlösung in 2-Aceto-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 149) und Ameisensäure gespalten (v. K., Fr.).

5. ***2-Oxo-7.8-benzo-[1.2-chromen], 7.8-Benzo-cumarin, [Naphtho-2'.1':5.6-pyron-(2)]***[1] (α-Naphthocumarin") $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 7 g α-Naphthol mit 6 g Äpfelsäure und 26 g konz. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (Bartsch, *B.* **36**, 1966; vgl. auch v. Pechmann, Welsh, *B.* **17**, 1651; Boehm, Profft, *Ar.* **1931**, 26; Dey, Rau, Sankaranarayanan, *C.* **1932** II, 1019). Durch Kochen von 1-Oxy-naphthaldehyd-(2) (Bd. VIII, S. 148) mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und der 3-fachen Menge Acetanhydrid (Bezdzik, Friedländer, *M.* **30**, 280). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 138° (Be., Fr.), 141° (v. P., W.; Boe., Pr.; D., R., Sa.), 141—142° (Ba.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf; riecht beim Erwärmen oder in verdünnter alkoholischer Lösung schwach cumarinartig (Be., Fr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther (v. P., W.), leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigsäure (Ba.; v. P., W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure grüngelb mit blauer Fluorescenz (Ba.); unlöslich in Soda, löslich in heißer verd. Natronlauge mit schwacher Fluorescenz (Be., Fr.). — Verhält sich gegen Alkalien wie Cumarin (v. P., W.; Be., Fr.).

6. ***2-Oxo-5.6-benzo-[1.2-chromen], 5.6-Benzo-cumarin, [Naphtho-1'.2':5.6-pyron-(2)]***[1] („β-Naphthocumarin") $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2 Tln. 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit 2 Tln. Natriumacetat und 9—10 Tln. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180°; man übergießt das Produkt mit Wasser und krystallisiert das Ungelöste aus verd. Essigsäure um (Kauffmann, *B.* **16**, 685; vgl. auch Boehm, Profft, *Ar.* **1931**, 26; Dey, Rau, Sankaranarayanan, *C.* **1932** II, 1019, 1020). — Fast farblose Nadeln. F: 118° (Kauf.; B., P.; D., R.,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

S.). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigsäure; die wäßr. Lösung fluoresciert bläulich und riecht beim Erhitzen schwach cumarinartig (KAUF.). — Löslich in kochender verdünnter Kalilauge; wird aus der Lösung durch Säuren unverändert gefällt (KAUF.). — Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 170° erfolgt Umwandlung in β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure (Bd. X, S. 341) (KAUF.).

7. ***2-Oxo-3.4; 5.6-dibenzo-[1.2-pyran], Dibenzo-α-pyron, 3.4-Benzo-cumarin, Lacton der 2′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von trocknem Mononatriumsalicylat oder besser von Salicylsäuremethylester oder -äthylester mit Phosphoroxychlorid und Destillation des entstandenen Produktes (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 294, 296; vgl. GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 308, 317). Wird neben viel 6-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 340) erhalten durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 189) mit 4 Tln. Ätzkali und einigen Tropfen Wasser auf 270°, Lösen der Schmelze in Wasser und Übersättigen mit Salzsäure; man trennt die beiden Reaktionsprodukte durch kalte verdünnte Sodalösung (GRAE., SCH., *A.* **284**, 316). Entsteht neben Phenyläthersalicylsäure (Bd. X, S. 65) und 4′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 340) beim Erwärmen von 1 Tl. festem Benzoesäure-diazoniumsulfat-(2) (Bd. XVI, S. 545) mit 2—3 Tln. Phenol auf dem Wasserbad (GRAE., SCH., *A.* **284**, 308, 317, 323; vgl. GRIESS, *B.* **21**, 981). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (RI.), 92,5° (korr.) (GRAE., SCH.). Destilliert unter geringer Zersetzung (RI.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (RI.; GRAE., SCH.). — Ist beständig gegen Natriumamalgam, gegen Zinkstaub und Schwefelsäure sowie gegen rauchende Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von rotem Phosphor (RI.; GRAE., SCH.). Bei der Destillation über glühenden Zinkstaub entsteht neben Diphenyl und 2-Methyl-diphenyl auch Fluoren (GRAE., *B.* **36**, 214). Gibt beim Lösen in Kalilauge oder beim Kochen mit Kalkwasser die entsprechenden Salze der 2′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 340) (GRAE., SCH.). Liefert beim Destillieren über glühenden Kalk Benzophenon (Bd. VII, S. 410) und Diphenylenoxyd (S. 70) (RI.; GRAE., SCH.). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (GRAE., SCH.). Läßt sich durch Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode in 2-Phenyl-3.4; 5.6-dibenzo-pyryliumsalz (S. 142) überführen (DECKER, FELSER, *B.* **41**, 3756).

x-Brom-[3.4-benzo-cumarin] $C_{13}H_7O_2Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf eine wäßr. Suspension von 3.4-Benzo-cumarin (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 302). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

x-Nitro-[3.4-benzo-cumarin] $C_{13}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{13}H_7O_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 3.4-Benzo-cumarin mit rauchender Salpetersäure (RI., *J. pr.* [2] **28**, 301). — Weiße Nadeln. F: 224°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Chloroform; leicht löslich in Natronlauge mit roter Farbe.

x.x-Dinitro-[3.4-benzo-cumarin] $C_{13}H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_{13}H_6O_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 3.4-Benzo-cumarin mit rauchender Salpetersäure (RI., *J. pr.* [2] **28**, 302). — Gelbliches Krystallpulver. F: ca. 235°. Schwer löslich in Benzol.

2. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxo-3-phenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4<\frac{CH(C_6H_5)}{O}>CO$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Mandelsäure (Bd. X, S. 197) und Phenol bei Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **28**, 989), neben 4-Oxy-diphenylessigsäure (Bd. X, S. 342) (B., F., *B.* **30**, 124). Neben 4-Oxy-diphenylessigsäure beim Erhitzen von Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) mit Phenol bei Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure (B., SIMONIS, *B.* **31**, 2812). — *Darst.* Das Gemisch von 5 Tln. Mandelsäure, 7 Tln. Phenol und 20 Tln. 73%iger Schwefelsäure wird unter Umschütteln langsam auf 125° erhitzt und dann 2—3 Minuten bei dieser Temperatur erhalten; nach dem Abkühlen fügt man 40 Tle. Wasser hinzu; an den Kolbenwänden setzt sich eine halbfeste Masse ab, von der man die Flüssigkeit, die 4-Oxy-diphenylessigsäure enthält, abgießt; kalte Sodalösung extrahiert aus der halbfesten Masse weitere Mengen 4-Oxy-diphenylessigsäure und hinterläßt das Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure (B., F., *B.* **28**, 989; **30**, 124). — Prismen (aus Alkohol). F: 113—114°; siedet bei 337° unter geringer Zersetzung; leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol (B., F., *B.* **28**, 989). — Liefert mit Brom in Benzol 3-Brom-2-oxo-3-phenyl-cumaran (S. 361) (B., F., *B.* **30**, 127). Gibt beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4007) oder beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Druckrohr auf 135° (ST., REUTER, *B.* **36**, 3983) 2-Chlor-3-phenyl-cumaron (S. 79). Liefert beim Erhitzen mit Phosphortribromid auf 200° 3-Phenyl-cumaron (S. 78) (ST., *B.* **36**, 3987), beim Erhitzen auf 200—220° außerdem 2-Phenyl-cumaron (S. 78) (ST., *B.* **36**, 3990; ST., K., *B.* **36**, 4006). Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid

erhält man 3-Phenyl-cumaron (St., K., *B.* **36**, 4007). 2-Oxo-3-phenyl-cumaran gibt beim Kochen mit Sodalösung (B., F., *B.* **28**, 990) oder Barytwasser (B., F., *B.* **30**, 126) die Salze der 2-Oxy-diphenylessigsäure (Bd. X, S. 341). Die Einw. von wäßr. Ammoniak bei 0° führt zum Amid der 2-Oxy-diphenylessigsäure (Cramer, *B.* **31**, 2814). Analog verläuft die Reaktion mit Methylamin und mit Anilin (C.). Bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf 2-Oxo-3-phenyl-cumaran in absolut-alkoholischer Lösung entsteht 2-Oxy-diphenylessigsäure-äthylester (C.).

3-Brom-2-oxo-3-phenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-diphenylbromessigsäure $C_{14}H_9O_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(C_6H_5)}{O}>CO$. *B.* Durch Bromieren des 2-Oxo-3-phenyl-cumarans (S. 360) in Benzol (Bistrzycki, Flatau, *B.* **30**, 127). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 70°; leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin (B., F.). — Liefert beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak das Amid der α-Amino-2-oxy-diphenylessigsäure (Bd. XIV, S. 630) (Cramer, *B.* **31**, 2815). Bei kurzem Kochen mit 70%igem Alkohol entsteht 3-Äthoxy-2-oxo-3-phenyl-cumaran (Syst. No. 2514) (B., F.).

2. ***3-Oxo-1-phenyl-phthalan, 3-Phenyl-phthalid*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(C_6H_5)}>O$. *B.* Entsteht beim Behandeln von 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) mit Zink und alkoh. Salzsäure (Rotering, *J.* **1875**, 596). Bei 1-stdg. Kochen von 10 g 2-Benzoyl-benzoesäure mit 20 g Zink, 80 g Eisessig und 20 g Wasser (Ullmann, *A.* **291**, 23). Beim Behandeln von 2-Benzoyl-benzoesäure in alkoh. Lösung mit Zink und Ammoniak (U., *A.* **291**, 23). Aus dem normalen Methylester der 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 748) durch Kochen mit Zink und 90%iger Essigsäure (H. Meyer, *M.* **25**, 1186). In gleicher Weise auch aus dem Pseudomethylester der 2-Benzoyl-benzoesäure (3-Methoxy-3-phenyl-phthalid, Syst. No. 2514) (H. Mey., *M.* **25**, 1186). Aus 2-Benzoyl-benzoesäure-anilid (Bd. XII, S. 524) durch Erwärmen mit Zink und 90%iger Essigsäure (H. Mey., *M.* **28**, 1229). Aus Diphenylcarbinol-2.α-dicarbonsäure (Bd. X, S. 528) beim Erhitzen auf 100° (Graebe, Juillard, *B.* **21**, 2005). Neben 2-Benzoyl-benzoesäure durch Erwärmen des Dilactons $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{CO}>O\;\;O<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2776) mit alkoh. Kali, Neutralisieren der verd. Lösung mit Salzsäure und Schmelzen des Reaktionsproduktes (U., *A.* **291**, 21). Aus Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) durch Behandeln mit Phenylmagnesiumjodid nach der Grignardschen Methode (Mermod, Simonis, *B.* **41**, 982). — Nadeln (aus Äther oder Essigsäure). F: 115° (R.), 115,5° (Mey., S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem absolutem Alkohol und in Äther; unlöslich in Ammoniak (R.). — Wird von Oxydationsmitteln in 2-Benzoyl-benzoesäure übergeführt (R.). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor entsteht 2-Benzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 676) (U.). Wird von Kaliumcarbonat-Lösung erst nach längerem Erwärmen unter Bildung des Kaliumsalzes der Diphenylcarbinol-carbonsäure-(2) gelöst; aus der alkal. Lösung fällen Säuren wieder 3-Phenyl-phthalid (R.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130° bis 140° entstehen Anthrachinon und gechlorte Anthracene (R.). Läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid je nach den Bedingungen in 1-Oxy-1.3-diphenyl-phthalan (S. 142) oder in 2-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1058) überführen (Guyot, Catel, *C. r.* **140**, 1348; *Bl.* [3] **35**, 1124).

3-Chlor-3-phenyl-phthalid, [2-Benzoyl-benzoesäure]-pseudochlorid $C_{14}H_9O_2Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CCl(C_6H_5)}>O$. Zur Konstitution vgl. H. Meyer, *M.* **28**, 1235; Egerer, H. Mey., *M.* **34** [1913], 71; Martin, *Am. Soc.* **38** [1916], 1142. — *B.* Aus 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) und Thionylchlorid bei Zimmertemperatur (H. Mey., *M.* **25**, 1181; vgl. H. Mey., *M.* **22**, 785; **25**, 478). — Farbloser Sirup. Bleibt beim Erhitzen bis auf 130° unverändert; bei höherem Erhitzen entsteht Anthrachinon (H. Mey., *M.* **25**, 1183). Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° 2-Benzoyl-benzoesäureamid (H. Mey., *M.* **25**, 1181, 1183). Liefert mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Phthalophenon (S. 391) (H. Mey., *M.* **25**, 1181).

3.4.5.6.7-Pentachlor-3-phenyl-phthalid, [3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure]-pseudochlorid $C_{14}H_5O_2Cl_5 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CCl(C_6H_5)}>O$. Zur Konstitution vgl. H. Meyer, *M.* **28**, 1236; Egerer, H. M., *M.* **34** [1913], 71. — *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 750) und Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr bei 140° bis 150° (Kircher, *A.* **238**, 342), neben 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[α.α-dichlor-benzyl]-benzoesäurechlorid (Bd. IX, S. 676) (Tétry, *Bl.* [3] **27**, 184). Durch Erwärmen einer Lösung von fein pulverisierter 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure in Schwefelkohlenstoff mit der gleichen

Menge Phosphorpentachlorid auf 30—40° (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 185). Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure und Thionylchlorid (H. M., *M.* **25**, 1191). — Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 179—180° (H. M., *M.* **25**, 1191), 182—183° (T.), 183° (K.). Ist sehr beständig gegen Alkohol, Wasser und Alkalien (T.; H. M., *M.* **25**, 1191).

3. ***9-Oxo-2-methyl-xanthen, 2-Methyl-xanthon*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von Salicylsäure-p-tolylester (Bd. X, S. 80) (GRAEBE, FEER, *B.* **19**, 2612; PHOMINA, *A.* **257**, 94 Anm). Beim Erhitzen von p-Tolyläthersalicylsäure (Bd. X, S. 66) mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure (ULLMANN, SLOKASOW, *B.* **38**, 2115). — Nadeln. F: 121°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, löslich in siedendem Ligroin; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün (U., S.).

2-Methyl-thioxanthon-S-dioxyd, 2-Methyl-benzophenonsulfon (zu dieser Stellungsbezeichnung vgl. F. MAYER, *B.* **42**, 3049 Anm. 1) $C_{14}H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Methyl-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 128) und konz. Schwefelsäure bei 190° (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 741). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Schwer löslich in siedendem Äther, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig und in kaltem Benzol.

4. ***9-Oxo-1 oder 3-methyl-xanthen, 1 oder 3-Methyl-xanthon*** $C_{14}H_{10}O_2$ (Formel I oder II) oder Gemisch beider. *B.* Beim Erhitzen von m-Tolyläthersalicylsäure (Bd. X, S. 66) mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, SLOKASOW, *B.* **38**, 2115). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89—91°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

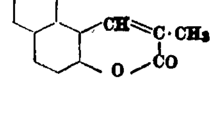
5. ***9-Oxo-4-methyl-xanthen, 4-Methyl-xanthon*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolyläthersalicylsäure (Bd. X, S. 66) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ULLMANN, SLOKASOW, *B.* **38**, 2114). Neben Phenol, o-Kresol und 4.5-Dimethyl-xanthon (S. 367) bei der Destillation von o-Kresotinsäure-phenylester (Bd. X, S. 222) (SCHÖPFF, *B.* **25**, 3644). — Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 126°; ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün (U., S.).

4-Methyl-thioxanthon-S-dioxyd, 4-Methyl-benzophenonsulfon (zu dieser Stellungsbezeichnung vgl. F. MAYER, *B.* **42**, 3049 Anm. 1) $C_{14}H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-diphenylsulfon-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 128) mit konz. Schwefelsäure auf 190° (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 740). — Blättchen (aus Alkohol). F: 172°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, leicht in Benzol und Eisessig.

6. ***2-Oxo-4-methyl-7.8-benzo-[1.2-chromen], 4-Methyl-7.8-benzo-cumarin*** („β-Methyl-α-naphthocumarin") $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf äquimolekulare Mengen α-Naphthol und Acetessigester bei 0° (BARTSCH, *B.* **36**, 1967). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

7. ***2-Oxo-3-methyl-5.6-benzo-[1.2-chromen], 3-Methyl-5.6-benzo-cumarin*** („α-Methyl-β-naphtocumarin") $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen von 3 g 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143), 3 g Natriumpropionat und 9 g Propionsäureanhydrid im Druckrohr auf 190—200° (BARTSCH, *B.* **36**, 1969). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

8. ***2-Oxo-4-methyl-5.6-benzo-[1.2-chromen], 4-Methyl-5.6-benzo-cumarin*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Die Verbindung dieser Konstitution ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BACOVESCU, *B.* **43**, 1280 (vgl. dazu DEY, RAU, SANKARANARAYANAN, *C.* **1932** II, 1019) durch Kondensation von β-Naphthol mit Acetessigester dargestellt worden; sie schmilzt bei 182° bis 183°. Die von v. PECHMANN, COHEN, *B.* **17**, 2190 aus einem Naphthol und Acetessigester



gewonnene Verbindung $C_{14}H_{10}O_2$ vom Schmelzpunkt 161—162° muß eine andere Konstitution als die oben angeführte besitzen; sie ist vielleicht identisch mit dem bei 167° schmelzenden 4-Methyl-7.8-benzo-cumarin („β-Methyl-α-naphthocumarin, S. 362). Vgl. auch die Angaben bei 6.7-Benzo-cumarin („Iso-β-naphthocumarin, S. 354).

9. *2¹-Oxo-2-äthyl-4.5-benzo-cumaron, 2-Acetyl-4.5-benzo-cumaron, 5-Acetyl-[naphtho-2'.1':2.3-furan]*[1]) $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5—6-stündiges Erhitzen des Natriumsalzes von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit Chloraceton und Benzol (STOERMER, SCHÄFFER, *B.* **36**, 2866). — Schuppen (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien.

CH; O; C·CO·CH₃

Oxim $C_{14}H_{11}O_2N = C_{10}H_6{<}\substack{CH\\O}{>}C\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. Nädelchen. F: 207° (St., Sch., *B.* **36**, 2867).

Phenylhydrazon $C_{20}H_{16}ON_2 = C_{10}H_6{<}\substack{CH\\O}{>}C\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 189° (St., Sch., *B.* **36**, 2867).

Semicarbazon $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_6{<}\substack{CH\\O}{>}C\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalline Flocken. F: 249° (St., Sch., *B.* **36**, 2867).

2-Bromacetyl-4.5-benzo-cumaron, 5-Bromacetyl-[naphtho-2'.1':2.3-furan][1]) $C_{14}H_9O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g 2-Acetyl-4.5-benzo-cumaron und 1,9 g Brom in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von etwas Marmor (St., Sch., *B.* **36**, 2867). — Krystalle (aus Chloroform). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Mit Salicylaldehydnatrium entsteht [Cumaronyl-(2)]-[4.5-benzo-cumaronyl-(2)]-keton (Syst. No. 2752).

CH; O; C·CO·CH₂Br

2-Dibromacetyl-4.5-benzo-cumaron, 5-Dibromacetyl-[naphtho-2'.1':2.3-furan][1]) $C_{14}H_8O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Acetyl-4.5-benzo-cumaron und 2 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Marmor (St., Sch., *B.* **36**, 2867). — Gelbe Krystallwarzen (aus Chloroform). F: 177°.

CH; O; C·CO·CHBr₂

10. *3¹-Oxo-3-äthyl-diphenylenoxyd, 3-Acetyl-diphenylenoxyd* $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. F. MAYER, KRIEGER, *B.* **55** [1922], 1659; BORSCHE, SCHACKE, *B.* **56** [1923], 2499. — *B.* Aus Diphenylenoxyd (S. 70), gelöst in Schwefelkohlenstoff, und Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (GALEWSKY, *A.* **264**, 189). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser (G.). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypochloritlösung Diphenylenoxyd-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2580) (BORSCHE, BOTHE, *B.* **41**, 1943; vgl. F. M., K.; BOR., SCH.).

·CO·CH₃; O

Oxim $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}\underset{O}{-}{>}C_6H_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Acetyl-diphenylenoxyd und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Kalilauge (GALEWSKY, *A.* **264**, 190). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen Solvenzien.

Phenylhydrazon $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_4{<}\underset{O}{-}{>}C_6H_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Acetyl-diphenylenoxyd und Phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Eisessig (G., *A.* **264**, 191). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 132—133° (Zers.).

3. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. *ε-Oxo-ε-phenyl-α-[α-furyl]-α.γ-pentadien, α-Benzoyl-δ-[α-furyl]-α.γ-butadien* $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{array}{l}HC{—}CH\\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen 10%iger Natronlauge zur Lösung von 3 g β-[α-Furyl]-acrolein (S. 305) und 2 g Acetophenon in 30 ccm Alkohol (RÖHMER, *B.* **31**, 283). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Semicarbazon $C_{16}H_{15}O_2N_3 = OC_4H_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Benzoyl-δ-[α-furyl]-α.γ-butadien, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (R., *B.* 31, 284). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-ε-[α-furyl]-α.δ-pentadien, Benzyliden-furfurylidenaceton*** $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} HC\!-\!\!-\!CH \\ \| \quad\; \| \\ HC\cdot O\cdot C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehenlassen eines mit 200 Tln. Wasser, 130 Tln. Alkohol und 10 Tln. 10%iger Natronlauge versetzten Gemenges von 10 Tln. Furfurylidenaceton und 8 Tln. Benzaldehyd oder von 10 Tln. Benzylidenaceton und 7 Tln. Furfurol (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 147). — Strohgelbe Blättchen oder flache Prismen (aus Ligroin). F: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief dunkelroter Farbe.

Verbindung mit Kaliumdisulfit $C_{15}H_{12}O_2+2KHSO_3+2H_2O$ („benzylidenfurfurylidenacetonbishydrosulfonsaures Kalium"). *B.* Bei 4-stündigem Kochen von Benzyliden-furfuryliden-aceton mit wäßr. Kaliumdisulfitlösung am Rückflußkühler (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* 37, 4057). — Krystalle (aus Alkohol + wenig Wasser). Leicht löslich in Wasser. Natronlauge scheidet schon in der Kälte, konz. Kaliumcarbonatlösung besonders in der Wärme das Keton wieder ab.

3. ***4-Oxo-2-phenyl-chroman, Flavanon*** (zu dieser Bezeichnung vgl. v. KOSTANECKI, LEVI, TAMBOR, *B.* 32, 327) $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH_2 \\ O\!-\!CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Die vom Namen „Flavanon" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Durch 24-stündiges Kochen von 2'-Oxy-chalkon (Bd. VIII, S. 193) mit Alkohol und verd. Salzsäure (v. KOSTANECKI, SZABRAŃSKI, *B.* 37, 2635). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 75—76°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb, die Lösung in alkoh. Natronlauge ist orangegelb. — Läßt sich durch Bromierung und nachfolgende Behandlung mit starker Kalilauge in Flavon (S. 373) überführen.

4. ***2-Oxo-4-phenyl-chroman, 4-Phenyl-3.4-dihydro-cumarin, 4-Phenyl-hydrocumarin*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \\ O\!-\!-\!-\!CO \end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Zimtsäure (Bd. IX, S. 573) mit Phenol in Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 24, 2586). Ebenso aus Allozimtsäure (Bd. IX, S. 591) und Phenol bei mehrtägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur (L., H., *B.* 24, 2582). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°. Kp_{30}: 237°. Leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Sodalösung.

x-Brom-[4-phenyl-3.4-dihydro-cumarin] $C_{15}H_{11}O_2Br$. *B.* Aus 4-Phenyl-hydrocumarin (s. o.) und Brom, gelöst in Schwefelkohlenstoff (L., H., *B.* 25, 958). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.

5. ***1-Oxo-3-phenyl-isochroman, 3-Phenyl-3.4-dihydro-isocumarin*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ CO\!-\!O \end{matrix}$. *B.* Aus α'-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 347) beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* 18, 2448). Durch Umlagerung von Stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 698) mit konz. Schwefelsäure (LEUPOLD, *B.* 34, 2832). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 89—90°; unlöslich in kalten Alkalien (G.).

4-Brom-1-oxo-3-phenyl-isochroman, 4-Brom-3-phenyl-3.4-dihydro-isocumarin $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CHBr\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ CO\!-\!-\!O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von [Stilben-carbonsäure-(2)]-dibromid (Bd. IX, S. 679) mit Eisessig (LEUPOLD, *B.* 34, 2831). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. — Beim Erhitzen auf 200° entsteht Isobenzalphthalid $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH:C\cdot C_6H_5 \\ CO\cdot O \end{matrix}$ (S. 374).

6. ***3-Oxo-2-benzyl-cumaran*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ O \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (systematische Stammverbindung des nachfolgenden Thionaphthenderivats).

2-Brom-3-oxo-2-[α-brom-benzyl]-thionaphthendihydrid $C_{15}H_{10}OBr_2S$ = $C_6H_4<^{CO}_{S}>CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxo-2-benzal-thionaphthendihydrid (S. 375) und Brom in Eisessig (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 543). — Krystalle. F: 114—115°. — Regeneriert beim Lösen in warmem Ligroin oder Methylalkohol 3-Oxo-2-benzal-thionaphthendihydrid.

7. ***2-Oxo-3-benzyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<^{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}_{O}>CO$. *B.* Durch Kochen von 2-Methoxy-dibenzyl-α-carbonsäure (Bd. X, S. 346) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 833). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 61°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali 2-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure. Kocht man 2-Oxy-3-benzyl-cumaran mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Bromessigester, gibt nach 12 Stunden Kaliumhydroxyd hinzu und kocht nochmals 2 Stunden, so erhält man 2-[Carboxy-methoxy]-dibenzyl-α-carbonsäure (Bd. X, S. 346).

8. ***5-Benzoyl-cumaran*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cumaran (S. 50) und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3665). — Krystalle (aus Ligroin). Triklin pinakoidal (FOCK, *B.* **40**, 3666; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 129). F: 44°; färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure schwach orange; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (v. K., L., M.). — Geht beim Kochen in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Alkali in (nicht näher beschriebenes) 5-[α-Oxy-benzyl]-cumaran über (v. K., L., M.). Wird von Natrium und Alkohol zu 5-Benzyl-cumaran (S. 76) reduziert (M., *B.* **42**, 4486).

[Formel: $C_6H_5\cdot CO\cdot$ Benzolring mit CH_2—CH_2—O]

9. ***2-Oxo-5-methyl-3-phenyl-cumaran, Lacton der 6-Oxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäure (Bd. X, S. 197) mit p-Kresol und 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **28**, 990). Beim Erhitzen von Mandelsäurenitril mit p-Kresol und 73%iger Schwefelsäure (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4001). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (B., F.; ST., K.). Kp_{16}: 213° (ST., K.). — Gibt mit Phosphoroxychlorid bei 130° 2-Chlor-5-methyl-3-phenyl-cumaron (S. 79) (ST., K.). Liefert mit Natronlauge 6-Oxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Bd. X, S. 349) (B., F.), mit wäßr. Ammoniak ihr Amid (CRAMER, *B.* **31**, 2817).

[Formel: $CH_3\cdot$ Benzolring mit $CH(C_6H_5)$—CO—O]

3-Brom-2-oxo-5-methyl-3-phenyl-cumaran, Lacton der 6-Oxy-3-methyl-diphenylbromessigsäure $C_{15}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_3<^{CBr(C_6H_5)}_{O}>CO$. *B.* Durch Bromieren von 2-Oxo-5-methyl-3-phenyl-cumaran in Benzollösung (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 130). — Tafelförmige Krystalle. Monoklin prismatisch (CRAMER, *B.* **31**, 2818; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 133). F: 94—96° (B., F.). — Beim Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak entsteht das Amid der α-Amino-6-oxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Bd. XIV, S. 631) (C.).

10. ***2-Oxo-6-methyl-3-phenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-4-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 Tln. Mandelsäure (Bd. X, S. 197) und 9 Tln. m-Kresol durch Behandeln mit 20 Tln. 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (B., F.), 124° (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 96). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, sehr wenig in Ligroin (B., F.). Löslich in starker Schwefelsäure mit anfangs lila, dann bräunlicher Farbe (v. L.). — Gibt mit Brom in Benzollösung 3-Brom-2-oxo-6-methyl-3-phenyl-cumaran (CRAMER, *B.* **31**, 2820). Liefert mit wäßr. Ammoniak 2-Oxy-4-methyl-diphenylessigsäureamid (Bd. X, S. 349) (C.).

[Formel: $CH_3\cdot$ Benzolring mit $CH(C_6H_5)$—CO—O [1]]

3-Brom-2-oxo-6-methyl-3-phenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-4-methyl-diphenylbromessigsäure $C_{15}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_3<^{CBr(C_6H_5)}_{O}>CO$. *B.* Durch Einw. von Brom auf in Benzol gelöstes 2-Oxo-6-methyl-3-phenyl-cumaran (CRAMER, *B.* **31**, 2820). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzol). F: 96—97°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroin.

11. ***3-Oxo-1-benzyl-phthalan, 3-Benzyl-phthalid*** $C_{15}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>O$. *B.* Aus α-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 347) beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 100° (GABRIEL, *B.* **18**, 3480; vgl. GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1020). Beim Erhitzen von α-Oxy-dibenzyl-2.α-dicarbonsäure (Bd. X, S. 529) auf 180° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 2505) oder von α-oxy-dibenzyl-2.α-dicarbonsaurem Kalium auf

---

[1] So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STOERMER, *B.* **44**, 1860.

212° (G., P.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60—61° (G., P.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und kaltem Äther (G., M.). Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in heißen (G., M.). Aus der alkal. Lösung wird durch Säuren 3-Benzyl-phthalid gefällt (G., M.). — Beim Erhitzen mit Kali auf 212° entsteht Stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 698) (G., P.).

3-Brom-3-[α-brom-benzyl]-phthalid $C_{15}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CBr(CHBr \cdot C_6H_5)}>O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Benzal-phthalid (S. 376) in Chloroform mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (GABRIEL, *B.* 17, 2527). — Prismen. Zerfällt bei 145° in Bromwasserstoff und 3-[α-Brom-benzal]-phthalid (S. 377) (G., *B.* 18, 2444; GABRIEL, KORNFELD, GRUNERT, *B.* 57 [1924], 303). Schwer löslich in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht 3-Äthoxy-3-[α-brom-benzyl]-phthalid (Syst. No. 2514) (G., *B.* 17, 2527).

12. ***3-Oxo-1-p-tolyl-phthalan, 3-p-Tolyl-phthalid*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(C_6H_4 \cdot CH_3)}>O$. *B.* Entsteht beim Behandeln von 2-p-Toluyl-benzoesäure (Bd. X, S. 759) in alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (GRESLY, *A.* 234, 235). Durch Reduktion von 2-p-Toluyl-benzoesäure mit Zinkstaub und Ammoniak und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* 314, 251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (GR.; L.). Ist bei 15 mm Druck unzersetzt destillierbar (L.). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol, ziemlich leicht in Äther (L.). Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten unter Aufspaltung zur entsprechenden Oxycarbonsäure (L.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht je nach der Menge desselben 2-p-Toluyl-benzoesäure oder Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) (Bd. X, S. 882) (L.). Bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak erhält man 2-p-Tolubenzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 681) (L.). Die Nitrierung führt je nach den Versuchsbedingungen zu 3-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-phthalid (s. u.) und x.x.x-Trinitro-[3-p-tolyl-phthalid] (s. u.) (L.). Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine (nicht isolierte) Sulfonsäure (L.). Die Einw. von überschüssigem Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid führt zu Triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 714) (GUYOT, *Bl.* [3] 17, 979; vgl. GR.).

3-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-phthalid $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH[C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3]}>O$. *B.* Bei der Einw. von konzentriertester Salpetersäure auf 2-p-Tolubenzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 681), neben x.x.x-Trinitro-4′-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 682) (LIMPRICHT, *A.* 314, 245). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,50) auf 3-p-Tolyl-phthalid (L., *A.* 314, 255). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol. — Bei der Reduktion mit saurer Zinnchlorürlösung entsteht 3-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2643).

x.x.x-Trinitro-[3-p-tolyl-phthalid] $C_{15}H_9O_8N_3 = C_{15}H_9O_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 3-p-Tolyl-phthalid bei längerer Einw. von Salpetersäure oder bei Einw. von Salpeterschwefelsäure (L., *A.* 314, 258). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 2-p-Tolubenzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 681), neben x.x.x-Trinitro-4′-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 682) (L., *A.* 314, 246). — Weiße Blättchen (aus Aceton). F: 215°. Schwer löslich in Benzol, Eisessig und Äther.

13. ***9-Oxo-2.4-dimethyl-xanthen, 2.4-Dimethyl-xanthon*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-benzoesäure (Bd. X, S. 66) und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, SLOKASOW, *B.* 38, 2116). — Blättchen (aus Ligroin). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in siedendem Benzol. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

[Formel: Xanthon-Gerüst mit CO, O, CH_3, CH_3]

14. ***9-Oxo-2.7-dimethyl-xanthen, 2.7-Dimethyl-xanthon*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Destillation von Tri-p-tolyl-phosphat (Bd. VI, S. 401) mit Kaliumcarbonat (FOSSE, ROBYN, *C. r.* 136, 1568; *Bl.* [3] 31, 260). Beim Destillieren von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 227) mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, v. KOSTANECKI, *B.* 18, 1988). Aus 6-p-Kresoxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 228) durch Erhitzen mit etwas konz. Schwefelsäure (F., R., *C. r.* 136, 1568; *Bl.* [3] 31, 267). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143° (B., v. K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert bläulichgrün (B., v. K.). — Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig in Gegenwart von etwas Salzsäure entsteht das 2.7.2′.7′-Tetramethyl-dixanthylen der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2686) (GURGENJANZ, v. K., *B.* 28, 2311).

[Formel: CH_3, CO, O, CH_3]

[Formel: Dixanthylen mit O, C=C, O und vier CH_3]

15. ***9-Oxo-3.6-dimethyl-xanthen, 3.6-Dimethyl-xanthon, α-Pyrokresoloxyd*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ZMERZLIKAR, *M.* **31** [1910], 899; MÖHLAU, *B.* **49** [1916], 169; RUSSIG, *Z. Ang.* **32** [1919], 38; R. ANSCHÜTZ, *A.* **439** [1924], 13; POSTOWSKY, LUGOWKIN, *J. pr.* [2] **122** [1929], 144. — *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 233) mit Essigsäureanhydrid und Destillation des Reaktionsproduktes (WEBER, *B.* **25**, 1745). Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-phenylester (Bd. X, S. 235) (W., *B.* **25**, 1745; vgl. ULLMANN, SLOKASOW, *B.* **38**, 2115). Bei der Oxydation von 3.6-Dimethyl-xanthen (S. 76) mit Salpetersäure oder mit Chromsäure in Eisessig (SCHWARZ, *B.* **15**, 2204; **16**, 2142). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 166° (W., *B.* **25**, 1745), 167° (W., Dissertation [Genf 1892]; vgl. U., SL.). Erstarrt bei 168° (SCH., *B.* **15**, 2204). Destilliert ohne Verkohlung (SCH., *B.* **15**, 2204). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (W.). — Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° in 3.6-Dimethyl-xanthen zurückverwandelt (SCH., *B.* **16**, 2145). Gibt in essigsaurer Lösung mit Brom ein Additionsprodukt, das beim Kochen mit Kali eine in Nadeln krystallisierende bromfreie Verbindung gibt, die in Alkohol ziemlich leicht löslich ist (SCH., *B.* **15**, 2206; **16**, 2145).

CO, O, CH_3, CH_3

x.x-Dinitro-[3.6-dimethyl-xanthon] $C_{15}H_{10}O_6N_2 = C_{15}H_{10}O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 3.6-Dimethyl-xanthon in kalte, konzentrierte Salpetersäure (BOTT, MILLER, *Soc.* **55**, 53). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter geringer Zersetzung gegen 235°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Nitrobenzol.

x.x.x.x-Tetranitro-[3.6-dimethyl-xanthon] $C_{15}H_8O_{10}N_4 = C_{15}H_8O_2(NO_2)_4$. *B.* Man kocht 3.6-Dimethyl-xanthon mit einem Gemisch aus 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. konz. Salpetersäure bis zur teilweisen Verflüchtigung der Salpetersäure; dann wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst aus Nitrobenzol und dann aus Salpetersäure unter Zusatz von Eisessig umkrystallisiert (SCHWARZ, *B.* **15**, 2204; **16**, 2142). — Hellgelbe Blättchen. Unlöslich in Kalilauge (SCH., *B.* **15**, 2204).

16. ***9-Oxo-4.5-dimethyl-xanthen, 4.5-Dimethyl-xanthon*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Tri-o-tolylphosphat (Bd. VI, S. 358) mit mehr als 3 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat (FOSSE, *C. r.* **136**, 1007; *Bl.* [3] **31**, 249). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf o-Tolyläther-o-kresotinsäure (Bd. X, S. 222) bei 100° (F., ROBYN, *Bl.* [3] **31**, 267). Bei der Destillation von o-Kresotinsäure-o-tolylester (Bd. X, S. 223) (SCHÖPFF, *B.* **25**, 3644). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172° (SCH.), 172° (F., R.). Kp: 350—360° (SCH.). — Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lsg. führt zu Xanthon-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 2621) (SCH.). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig in Gegenwart von etwas Salzsäure das 4.5.4′.5′-Tetramethyl-dixanthylen der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2686) (GURGENJANZ, v. KOSTANECKI, *B.* **28**, 2311).

CO, O, CH_3, CH_3

CH_3, CH_3, O, C, C, O, CH_3, CH_3

17. ***x.x-Dimethyl-xanthon, β-Pyrokresoloxyd*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_6O_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des β-Pyrokresols (S. 77) mit Salpetersäure oder mit CrO_3 in Eisessig (SCHWARZ, *B.* **15**, 2204). — Krystalle. Erstarrt bei 95°.

18. ***x.x-Dimethyl-xanthon, γ-Pyrokresoloxyd*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_6O_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des γ-Pyrokresols (S. 77) mit Salpetersäure oder mit CrO_3 in Eisessig (SCHWARZ, *B.* **15**, 2204). — Täfelchen (aus Ligroin). Erstarrt bei 77°.

19. ***2-Oxo-3-äthyl-5.6-benzo-[1.2-chromen], 3-Äthyl-5.6-benzo-cumarin*** („α-Äthyl-β-naphthocumarin") $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (BARTSCH, *B.* **36**, 1970). — Gelbe Nadeln. F: 110°.

CH=C·C_2H_5, O, CO

4. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***γ.γ-Diphenyl-butyrolacton*** $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* s. bei γ-Oxy-γ.γ-diphenyl-buttersäure, Bd. X, S. 352. — Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 90°; schwer löslich in kaltem Alkohol (AUGER, *Bl.* [2] **49**, 346; *A. ch.* [6] **22**, 314).

2. ***β.γ-Diphenyl-butyrolacton*** $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von 400 g 2,5%igem Natriumamalgam auf 5 g β-Benzoyl-zimtsäure (Bd. X, S. 777) in Sodalösung

im Kohlendioxydstrom und Ansäuern der Lösung (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 154). — Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther). F: 112—113°. Unlöslich in Natriumcarbonatlösung, schwer löslich in warmer Natronlauge.

β.γ-Dibrom-β.γ-diphenyl-butyrolacton $C_{16}H_{12}O_2Br_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{---}CBr\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CBr\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man trägt in eine durch Kältemischung gut gekühlte Lösung von 2,2 ccm Brom in 10 ccm Schwefelkohlenstoff auf einmal eine Suspension von 10 g feinst gepulvertem β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 378) in 100 ccm stark gekühltem Schwefelkohlenstoff ein und läßt die Mischung unter Ausschluß von Feuchtigkeit im zerstreuten Tageslicht stehen (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 171). — Weiße Krystallmasse. — Liefert beim Erhitzen unter Bromwasserstoffentwicklung γ-Brom-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 379). Wird bei höchstens —5° in äther. Lösung durch Zinkstaub und Chlorwasserstoff, weniger glatt durch Zinkstaub und Eisessig, wieder in β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton übergeführt.

3. ***α.γ-Diphenyl-butyrolacton*** $C_{16}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{---}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 763), gelöst in Wasser, mit Natriumamalgam; man fällt nach beendeter Reduktion mit verd. Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* **284**, 4). — Nädelchen (aus Äther). F: 103—103,5°.

4. ***6-Benzoyl-chroman*** $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chroman (S. 52) und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3668 Anm.). — Öl, das im Kältegemisch zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Kp_{710}: 365°.

[Formel: $C_6H_5\cdot CO\cdot$ (Benzolring) mit CH_2, CH_2, CH_2, O]

5. ***4-Oxo-6-methyl-2-phenyl-chroman, 6-Methylflavanon*** $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge bei 40°, neben anderen Produkten (AUWERS, K. MÜLLER, *B.* **41**, 4240). — Blättchen (aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure). F: 106—107°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Ligroin und kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Petroläther; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (AU., K. M.). — Gibt mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff 6-Methyl-3-benzal-flavanon (S. 397) (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 2712).

[Formel: $CH_3\cdot$ (Benzolring) mit CO, CH_2, $CH\cdot C_6H_5$, O]

6. ***1-Oxo-3-o-tolyl-isochroman, 3-o-Tolyl-3.4-dihydro-isocumarin*** $C_{16}H_{14}O_2$ = $C_6H_4{<}\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ CO\text{---}O \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen der α'-Oxy-2'-methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 351) auf 150° oder durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung (BETHMANN, *B.* **32**, 1111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol.

4-Brom-1-oxo-3-o-tolyl-isochroman, 4-Brom-3-o-tolyl-3.4-dihydro-isocumarin $C_{16}H_{13}O_2Br$ = $C_6H_4{<}\begin{matrix} CHBr\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ CO\text{---}O \end{matrix}$. *B.* Aus 2'-Methyl-stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 700) und Brom in heißem Eisessig (B., *B.* **32**, 1109). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 101° bis 102°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Äther, sehr leicht in kaltem Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff und warmem Methylalkohol. — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 3-o-Tolyl-isocumarin (S. 380).

7. ***3-Oxo-5-methyl-2-benzyl-cumaran, 5-Methyl-2-benzyl-cumaranon*** $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $CH_3\cdot$ (Benzolring) mit CO, $CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, O]

2-Brom-3-oxo-5-methyl-2-[α-brom-benzyl]-cumaran, 2-Brom-5-methyl-2-[α-brom-benzyl]-cumaranon $C_{16}H_{12}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 5-Methyl-2-benzal-cumaranon (S. 381) in Chloroform (AUWERS, K. MÜLLER, *B.* **41**, 4238). — Prismen (aus Eisessig). F: 158° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, mäßig in Äther, schwer in kaltem Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Ligroin.

[Formel: $CH_3\cdot$ (Benzolring) mit CO, $CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$, O]

Konz. Schwefelsäure färbt schwach gelb und löst mit gleicher Farbe. — Gibt in siedender alkoholischer Lösung mit Kalilauge 3.4-Dioxo-6-methyl-flavan bezw. 3-Oxy-6-methyl-flavon (S. 528).

2-Brom-3-oxo-5-methyl-2-[α-brom-benzyl]-thionaphthendihydrid $C_{16}H_{12}OBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxo-5-methyl-2-benzal-thionaphthendihydrid (S. 381) und Brom in Chloroform (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 542). — Blaßgelbe Prismen (aus Ligroin oder Methylalkohol). F: 116°. Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Geht bei der Einw. von Alkalien oder von Eisessig oder beim Kochen mit Alkohol wieder in 3-Oxo-5-methyl-2-benzal-thionaphthendihydrid über.

8. ***3-Oxo-1-o-tolubenzyl-phthalan, 3-o-Tolubenzyl-phthalid, 3-o-Xylyl-phthalid*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>O$. *B.* Durch Reduktion der 2'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 765) mit Natriumamalgam, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus siedendem Alkohol (BETHMANN, *B.* **32**, 1106). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (TÄUBER, *B.* **32**, 1107; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 190, 213). F: 87° (B.).

9. ***3-Oxo-1-p-tolubenzyl-phthalan, 3-p-Tolubenzyl-phthalid, 3-p-Xylyl-phthalid*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>O$.

3-Brom-3-[α-brom-4-methyl-benzyl]-phthalid $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CBr(CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus 3-[4-Methyl-benzal]-phthalid (S. 382), gelöst in heißem Chloroform, und 1 Mol.-Gew. Brom (RUHEMANN, *B.* **24**, 3968). — Prismen (aus Chloroform oder Äther). F: 150° (Zers.). Löst sich allmählich in heißem Alkohol unter Zersetzung.

10. ***3-Oxo-1-[2.4-dimethyl-phenyl]-phthalan, 3-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phthalid*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH[C_6H_3(CH_3)_2]\end{smallmatrix}>O$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 767) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (GRESLY, *A.* **234**, 237). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83,5—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

11. ***3-Oxo-1-[3.4-dimethyl-phenyl]-phthalan, 3-[3.4-Dimethyl-phenyl]-phthalid*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH[C_6H_3(CH_3)_2]\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 768) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (LIMPRICHT, *A.* **312**, 101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther.

12. ***3-Oxo-4-methyl-1-benzyl-phthalan, 7-Methyl-3-benzyl-phthalid*** $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-3-benzal-phthalid (S. 383) durch Behandeln mit Natriumamalgam in wäßr. Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern der Lösung mit Salzsäure (MÜLLER, *B.* **42**, 425). — Nadeln (aus gleichen Teilen Ligroin und Petroläther). Schmilzt bei 87—92°. Leicht löslich außer in Wasser und Ligroin.

13. ***9[2]-Oxo-9-propyl-xanthen, Xanthylaceton*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\\O\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von α-Xanthyl-acetessigsäureäthylester (Syst. No. 2619) mit Essigsäure im Druckrohr (FOSSE, ROBYN, *Bl.* [3] **35**, 1013). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101—102°.

14. ***2-Oxo-4-methyl-3-äthyl-7.8-benzo-[1.2-chromen], 4-Methyl-3-äthyl-7.8-benzo-cumarin*** („β-Methyl-α-äthyl-α-naphthocumarin") $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von ca. 150 g auf 0° abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemenge von 16 g Äthylacetessigester und 14,4 g α-Naphthol (BARTSCH, *B.* **36**, 1968). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

5. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***4-Oxo-2.6-diphenyl-pyrantetrahydrid, 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron*** $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC{-}O{-}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Man sättigt ein Gemisch von Acetondicarbonsäure (Bd. III, S. 789) und der 3-fachen Menge Benzaldehyd unter Kühlung mit Chlorwasserstoff, schüttelt die Reaktionsmasse mit Sodalösung und fällt aus der Lösung die 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 2621) als halbflüssige Masse aus, die sofort unter Abspaltung von Kohlendioxyd in 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron übergeht (PETRENKO-KRITSCHENKO, PLOTNIKOW, Ж. 31, 464; *B.* 30, 2802; *J. pr.* [2] 60, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131° [1]). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Wasser, Ligroin und kaltem Alkohol. — Geht bei kurzem Kochen der alkoh. Lösung mit einigen Tropfen wäßr. Mineralsäure in Dibenzalaceton (Bd. VII, S. 500) über.

Oxim $C_{17}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC{-}O{-}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron und Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (PETRENKO-KRITSCHENKO, ROSENZWEIG, Ж. 31, 561, 563; *B.* 32, 1747). — F: 154°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol; liefert beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure Dibenzalaceton (P.-K., R.). — Verbindung mit Äthylenglykol $C_{17}H_{17}O_2N + 2C_2H_6O_2$. Krystalle. F: ca. 145° (P.-K., *B.* 33, 746; Ж. 31, 903). — Verbindung mit Glycerin $C_{17}H_{17}O_2N + C_3H_8O_3$. Nädelchen. F: 147° (P.-K.).

Oximbenzoat $C_{24}H_{21}O_3N = \begin{array}{c} H_2C\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC{-}O{-}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (P.-K., *B.* 33, 746; Ж. 31, 904). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Äthylenglykol.

3.3.5.5-Tetrabrom-2.6-diphenyl-tetrahydropyron $C_{17}H_{12}O_2Br_4 = \begin{array}{c} Br_2C\cdot CO\cdot CBr_2 \\ C_6H_5\cdot HC{-}O{-}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Man neutralisiert 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 2621) mit Sodalösung und gibt Brom hinzu (SCHTWAN, Ж. 41, 480; *C.* 1909 II, 833). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 165—171°.

x.x.x.x-Tetrabrom-2.6-diphenyl-tetrahydropyron $C_{17}H_{12}O_2Br_4$. *B.* Aus 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron (s. o.) und Brom in Eisessig (SCHT., Ж. 41, 481; *C.* 1909 II, 833). — Krystalle (aus viel Alkohol). F: 197—200°.

2. ***4-Oxo-3.5-diphenyl-pyrantetrahydrid, 3.5-Diphenyl-tetrahydropyron*** $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C{-}O{-}CH_2 \end{array}$.

4-Oxo-3.5-diphenyl-thiopyrantetrahydrid, 4-Oxo-3.5-diphenyl-penthiophentetrahydrid, 3.5-Diphenyl-2.3.5.6-tetrahydro-1-thio-pyron $C_{17}H_{16}OS = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C{-}S{-}CH_2 \end{array}$. *B.* Durch kurzes Kochen von 4-Oxo-2.6-dithion-3.5-diphenyl-thiopyrantetrahydrid (bezw. 2.6-Dimercapto-3.5-diphenyl-1-thio-pyron, Syst. No. 2498) in Eisessig mit Zinkstaub und Salzsäure (APITZSCH, *B.* 37, 1609; 38, 2892). — Farblose Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 136,5°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Äther (A., *B.* 37, 1609).

3. ***γ-Phenyl-γ-benzyl-butyrolacton, γ.δ-Diphenyl-γ-valerolacton*** $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} H_2C{-}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Durch Behandeln von γ.δ-Diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 703) mit Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein Öl, das sich in γ.δ-Diphenyl-γ-valerolacton überführen läßt (FICHTER, MERCKENS, *B.* 34, 4177). — Krystalle (aus Äther). F: 59—60°.

4. ***α-Phenyl-γ-benzyl-butyrolacton, α.δ-Diphenyl-γ-valerolacton*** $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot HC{-}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Man läßt die Lösung von γ-Oxy-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure (Bd. X, S. 352) in Sodalösung stehen oder kocht sie einmal auf (SPIEGEL, *A.* 219, 35).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] beobachteten ARNDT, NACHTWEY, PUSCH, *B.* 58, 1643 eine zweite Form des 2.6-Diphenyl-tetrahydropyrons vom Schmelzpunkt 74—75°.

Beim Kochen von α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 702) mit Eisessig und Schwefelsäure (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 239). — Nadeln oder Prismen (aus Äther oder Petroläther). F: 73° (TH., M.). Zerfließt in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser (SP.) und in Sodalösung (TH., M.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (SP.) oder bei Behandlung mit heißem Barytwasser (TH., M.) die Salze der γ-Oxy-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure.

β-Jod-α-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton, β-Jod-α.δ-diphenyl-γ-valerolacton $C_{17}H_{15}O_2I = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{——}CHI \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf eine Lösung des Natriumsalzes der α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 702) in Gegenwart von Natriumdicarbonat (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 157, 174). — Gelbliche Krystalle. F: 106°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Äther.

5. ***3-Oxo-1-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phthalan, 3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalid*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_4<\begin{array}{c} CO \\ CH[C_6H_2(CH_3)_3] \end{array}>O$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 770) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (GRESLY, *A.* **234**, 238). — Nadeln. F: 140°.

6. ***3-Oxo-1-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phthalan, 3-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-phthalid*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_4<\begin{array}{c} CO \\ CH[C_6H_2(CH_3)_3] \end{array}>O$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 771) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (GRESLY, *A.* **234**, 237). — Nadeln. F: 163—164°.

7. ***9-Oxo-2-tert.-butyl-xanthen, 2-tert.-Butyl-xanthon*** $C_{17}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 5-tert.-Butyl-salicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 279) am Rückflußkühler, neben p-tert.-Butyl-phenol, Phenol und Kohlendioxyd (v. DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] **36**, 397). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 158°.

[Formel: Xanthon-Gerüst mit CO, O und $\cdot C(CH_3)_3$]

6. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***4-Oxo-3-methyl-2.6-diphenyl-pyrantetrahydrid, 3-Methyl-2.6-diphenyl-tetrahydropyron*** $C_{18}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}O\text{—}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$ [1]).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Stereoisomeren (?) (s. u.) beim Schütteln von Äthyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 373) oder Methyläthylketon mit Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1488; vgl. HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 968). — Rechteckige Platten (aus Methylalkohol). F: 102—103° (J., M.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Sechsseitige Platten (aus Methylalkohol). F: 82—83° (J., M.).

2. ***γ.γ-Di-p-tolyl-butyrolacton*** $C_{18}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Neben α.β-Di-p-toluyl-äthan (Bd. VII, S. 777) aus Bernsteinsäuredichlorid und Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 115, 117). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in neutralen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien unter Bildung von Salzen der γ-Oxy-γ.γ-di-p-tolyl-buttersäure (Bd. X, S. 353).

3. ***α.α-Dimethyl-β.γ-diphenyl-butyrolacton*** $C_{18}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus α-Desyl-isobuttersäure (Bd. X, S. 772) durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol und Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 312). Aus β.α'-Oxido-α.α-dimethyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ HO_2C \end{array}>C\text{—}O\text{—}C<\begin{array}{c} C_6H_5 \\ C(CH_3)_2\cdot CO_2H \end{array}$ (Syst.

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von RYAN, LENNON, *Scient. Proceed. of the Roy. Dublin Soc.* **19**, 121; *C.* **1929** II, 1919.

No. 2601) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (J., M., *Soc.* **83**, 311). — Krystallisiert aus reinen alkoh. Lösungen in sechsseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 106°, aus unreinen Lösungen in Nadeln vom Schmelzpunkt 110°. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht α.α-Dimethyl-β.γ-diphenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 688). Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der γ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ-diphenyl-buttersäure (Bd. X, S. 353).

4. ***γ.δ-Oxido-β-oxo-γ.δ-diphenyl-hexan, α-Äthyl-α.α'-diphenyl-α'-acetyl-äthylenoxyd*** $C_{18}H_{18}O_2 = \frac{C_2H_5}{C_6H_5}{>}C\underset{O}{—}C{<}\frac{CO\cdot CH_3}{C_6H_5}$. *B.* Aus β.γ-Oxido-α-methyl-β.γ-diphenyl-γ-acetyl-buttersäure $\frac{HO_2C\cdot(CH_3)HC}{C_6H_5}{>}C\underset{O}{—}C{<}\frac{CO\cdot CH_3}{C_6H_5}$ (Syst. No. 2619) durch Erhitzen im Vakuum auf 164° (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 297). — Vierseitige Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°.

Semicarbazon $C_{19}H_{21}O_2N_3 = OC_{18}H_{18}\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus γ.δ-Oxido-β-oxo-γ.δ-diphenyl-hexan und salzsaurem Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumacetat (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 297). — Platten (aus Alkohol). F: 204°.

7. 4-Oxo-3.5-dimethyl-2.6-diphenyl-pyrantetrahydrid, 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydropyron $C_{19}H_{20}O_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot HC—O—CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

B. Beim Versetzen eines Gemenges aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Diäthylketon mit alkoh. Kalilauge (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1352), neben 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (Bd. VII, S. 508) (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1484). Aus α-Benzal-diäthylketon (Bd. VII, S. 376) und Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Alkalilauge (V., H., *B.* **29**, 1836). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 111,5—112,5° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1484 Anm.). Kp_{20}: 235—237° (V., H., *B.* **29**, 1352). — Liefert beim Schütteln mit alkoh. Kalilauge 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (J., M., *Soc.* **85**, 1483). Bleibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure unverändert (V., WILCKE, *B.* **31**, 1887). Läßt man 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydropyron mit einer Lösung von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in Eisessig stehen, so erhält man 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bd. VII, S. 509) (V., W., *B.* **31**, 1886; J., M., *Soc.* **85**, 1478). Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entsteht 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) neben 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) (Bd. VII, S. 496); bei langem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor bildet sich nur 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) (J., M., *Soc.* **85**, 1481).

x.x-Dibrom-[3.5-dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydropyron] $C_{19}H_{18}O_2Br_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydropyron (s. o.) und Brom in Chloroform (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (Zers.).

8. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{22}O_2$.

1. ***α-tert.-Butyl-β.γ-diphenyl-butyrolacton*** $C_{20}H_{22}O_2$ = $\begin{matrix}(CH_3)_3C\cdot HC—CH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus tert.-Butyl-desyl-essigsäure (Bd. X, S. 773) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol und nachfolgendes Ansäuern (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1510). — Nadeln (aus Petroläther). F: 155,5°.

2. ***γ-tert.-Butyl-α.α-diphenyl-butyrolacton*** $C_{20}H_{22}O_2$ = $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C—CH_2\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C(CH_3)_3\end{matrix}$. *B.* Aus δ.δ.δ-Trimethyl-α.α-diphenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 773) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol und nachfolgendes Ansäuern (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1507). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°.

9. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{24}O_2$.

1. ***4-Oxo-3.5-diäthyl-2.6-diphenyl-pyrantetrahydrid, 3.5-Diäthyl-2.6-diphenyl-tetrahydropyron*** $C_{21}H_{24}O_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot C_2H_5\\ C_6H_5\cdot HC—O—CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Das Molekulargewicht wurde in Naphthalin bestimmt (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2262). — *B.* Durch Einw. von

Benzaldehyd auf Dipropylketon in Gegenwart wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur, neben α-Benzal-dipropylketon (Bd. VII, S. 379) (V., *B.* **30**, 2262). — Sehr zähflüssiges Öl. Siedet oberhalb 220° unter 40 mm Druck. — Wird durch Brom in Chloroform substituiert.

2. *9-Oxo-1.8-dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthen, 1.8-Dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthon* $C_{21}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Trithymylphosphat (Bd. VI, S. 539) mit Kaliumcarbonat (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **136**, 1567; *Bl.* [3] **31**, 260). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. — Geht in alkoh. Lösung durch Einw. von nascierendem Wasserstoff in das (nicht näher untersuchte) 1.8-Dimethyl-4.5-diisopropyl-xanthydrol über.

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

1. *4-Oxo-2-phenyl-[1.4-chromen], 2-Phenyl-chromon, Flavon* (zu dieser Bezeichnung vgl. v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2302 Anm. 2) $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH}{O \cdot C \cdot C_6H_5}$. Die vom Namen „Flavon" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach obenstehendem Schema beziffert[1]). — *B.* Durch Einw. von Alkali auf die alkoh. Lösung von 2'-Acetoxy-chalkon-dibromid (Bd. VIII, S. 179) (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1758). Durch Kochen von 2-Äthoxy-ω-benzoyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 334) mit konz. Jodwasserstoffsäure (v. K., T., *B.* **33**, 333). Man bromiert Flavanon (S. 364) und behandelt das Reaktionsprodukt in alkoh. Lösung mit starker Kalilauge (v. K., SZABRAŃSKI, *B.* **37**, 2635). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 97° (F., v. K., *B.* **31**, 1760; v. K., T.). Destilliert unzersetzt; unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (F., v. K., *B.* **31**, 1760). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schön violettblau (F., v. K., *B.* **31**, 2953 Anm.). — Beim Eindampfen mit 30%iger Kalilauge bilden sich 2-Oxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 85), Benzoesäure, Acetophenon und Salicylsäure; beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Natriumäthylatlösung entstehen 2-Oxy-acetophenon, Benzoesäure und Spuren von Salicylsäure (F., v. K., *B.* **31**, 1760).

6-Brom-flavon $C_{15}H_9O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen von 5'-Brom-2'-acetoxy-chalkon-dibromid (Bd. VIII, S. 179) in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Kalilauge (v. KOSTANECKI, LUDWIG, *B.* **31**, 2952). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nicht. — Wird von siedender Natriumalkoholatlösung in 5-Brom-2-oxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 86) und Benzoesäure gespalten.

2. *Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-benzopyranol]* $C_{15}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol-(2), S. 162.

3. *2-Oxo-3-phenyl-[1.2-chromen], 3-Phenyl-cumarin* $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C \cdot C_6H_5}{O—CO}$. *B.* Neben 2-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 357) durch 8-stündiges Erhitzen von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 150—160°; man trennt die beiden Verbindungen durch Sodalösung, worin das 3-Phenyl-cumarin nur sehr wenig löslich ist (OGLIALORO, *G.* **9**, 428; *B.* **12**, 2367; *J.* **1879**, 731). Aus Salicylaldehyd und Phenylessigsäure durch 10-stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 275° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 178). Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Benzylcyanid im geschlossenen Rohr auf 240° (v. WA., WE., *J. pr.* [2] **61**, 194). Durch Destillieren von 2-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 357) (FUNK, v. KOSTANECKI, *B.* **38**, 939). Aus 2-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. X, S. 357) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (BORSCHE,

---

[1]) Vgl. hierzu MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. Org. Chemie, Bd. II, Tl. III [Berlin-Leipzig 1920], S. 734. — Bezifferung nach v. K., T., *B.* **28**, 2302 Anm. 2.

STREITBERGER, *B.* **37**, 3165). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). Geruchlos (O.). Monoklin (prismatisch?) (SCACCHI, *G.* **14**, 563; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 212). F: 139—140° (O.), 140° (Bo., STR.), 140,5° (v. WA., WE.). — Liefert beim Behandeln in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam 2'-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure (Bd. X, S. 346) (SARDO, *G.* **13**, 273). Geht bei längerem Kochen mit Natronlauge in Lösung; beim Übersättigen der alkal. Lösung mit Säuren fällt wieder 3-Phenyl-cumarin aus (v. WA., WE.).

3-[4-Chlor-phenyl]-cumarin $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_6H_4Cl}_{O—CO}$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Chlor-phenylessigsäure durch 20-stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 197). — Rötliche Prismen (aus Eisessig). F: 184°.

3-[2-Nitro-phenyl]-cumarin $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{O—CO}$. *B.* Aus 2-Nitrophenylessigsäure-äthylester durch Erhitzen mit Salicylaldehyd und etwas Piperidin auf etwa 150° (BORSCHE, *B.* **42**, 3600). — Hellgelbes Krystallpulver. Sintert von 160° an; ist bei 215° vollständig geschmolzen.

3-[4-Nitro-phenyl]-cumarin $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{O—CO}$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Nitro-phenylessigsäure durch 8-stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 186). Aus 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester durch Erhitzen mit Salicylaldehyd und etwas Piperidin auf etwa 150° (BORSCHE, *B.* **42**, 3598). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 262° (v. WA., WE.; Bo.). Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig (v. WA., WE.).

3-[2.4-Dinitro-phenyl]-cumarin $C_{15}H_8O_6N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_6H_3(NO_2)_2}_{O—CO}$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester durch Erhitzen mit Salicylaldehyd und etwas Piperidin auf etwa 150° (BORSCHE, *B.* **42**, 1317). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 249—250°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, Essigester, etwas leichter in Essigsäure und Aceton.

4. ***2-Oxo-4-phenyl-[1.2-chromen], 4-Phenyl-cumarin*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{O———CO}$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (Bd. X, S. 361) oder Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 360) durch Behandeln mit kaltem Acetylchlorid oder durch Eintragen in auf 175° erhitzte höchstkonzentrierte Kalilauge, Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser und Fällen mit Salzsäure (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 340). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), Würfel (aus Äther). F: 105°. Schwer löslich in siedendem Wasser, sonst leicht löslich. Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure; verd. Natronlauge löst gelb, konzentrierte farblos; wird aus der alkal. Lösung durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd wieder unverändert gefällt.

5. ***1-Oxo-3-phenyl-isochromen, 3-Phenyl-isocumarin, Isobenzalphthalid*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_6H_5}_{CO\cdot O}$. *B.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 757) auf 200° (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 377). Beim Erwärmen äquivalenter Mengen Desoxybenzoin-carbonsäure-(2') und Phosphorpentachlorid (GR., TR., *B.* **31**, 377). Durch Eintragen eines Gemisches von 10 Tln. 3-[α-Nitro-benzal]-phthalid (S. 377) und 5 Tln. rotem Phosphor in 40 Tle. heißer Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1-stündiges Kochen des Gemisches (GABRIEL, *B.* **18**, 2445), neben 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3141) (GA., *B.* **20**, 2866; ULRICH, *B.* **37**, 1685). Aus 3-Phenyl-4-cyan-isocumarin (Syst. No. 2619) beim 2—3-stündigen Erhitzen mit der 7—8-fachen Menge 75%iger, mit Chlorwasserstoff gesättigter Essigsäure im Druckrohr auf 180° (GA., NEUMANN, *B.* **25**, 3572). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91—92° (GA., N.), 90—91° (GA., *B.* **18**, 2445), 90° (GR., TR.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin; unlöslich in kalten Alkalien (GA., *B.* **18**, 2445). — Liefert bei $2^1/_2$-stündigem Erhitzen mit 6 Tln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1 Tl. rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 200° Dibenzylcarbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 679) (GA., *B.* **18**, 2446, 3471). Kocht man 3-Phenyl-isocumarin mit Alkalien und säuert die erhaltene Lösung mit Salzsäure an, so wird Desoxybenzoincarbonsäure-(2') gefällt (GA., *B.* **18**, 2446). Beim Erhitzen von 3-Phenyl-isocumarin mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht 1-Oxy-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3118) (GA., *B.* **18**, 2449). Erhitzt man 3-Phenyl-isocumarin mit einer 33%igen Methylaminlösung

und Alkohol 9 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, so wird Desoxybenzoin-carbonsäure-(2')-methylamid (Bd. X, S. 758) gebildet (GA., *B.* **20**, 2866). 3-Phenyl-isocumarin liefert beim Erhitzen in alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat im Einschlußrohr auf 100° die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(C_6H_5)}{CO\text{———}NH}>N$ (Syst. No. 3572) (WÖLBLING, *B.* **38**, 3846).

3-[3-Nitro-phenyl]-isocumarin $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C\cdot C_6H_4\cdot NO_2}{CO\cdot O}$. *B.* Bei 2-stündigem Erhitzen von 3-[3-Nitro-phenyl]-4-cyan-isocumarin (Syst. No. 2619) mit 1 Tl. Eisessig und 2 Tln. rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° (HARPER, *B.* **29**, 2544). — Krystalle (aus Eisessig). F: 232—233°. Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in warmem Eisessig.

6. ***2-Benzoyl-cumaron, Phenyl-[cumaronyl-(2)]-keton*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{O}>C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd mit etwas über 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali, kocht bis alles Kaliumsalz gelöst ist, fügt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) hinzu und kocht 2 Stunden; die nach dem Erkalten filtrierte Lösung wird eingeengt und 12 Stunden stehen gelassen (RAP, *G.* **25** II, 286). Beim Eintragen von konz. Kalilauge in die warme alkoh. Lösung von 2-Acetoxy-chalkon-dibromid (Bd. VIII, S. 180) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **29**, 237). — Schwach gelbliche Säulen (aus 80%igem Alkohol). F: 90—91° (R.), 91° (v. K., T.). Kp: 360° (v. K., T.). Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser (R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (v. K., T.). — Zerfällt beim Schmelzen mit Ätzkali in Benzoesäure und Cumaron (S. 54) (v. K., T.).

Oxim $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{O}>C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Benzoyl-cumaron mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid und 5 Mol.-Gew. Natronlauge, fügt noch Alkohol hinzu und gießt das Produkt nach mehrtägigem Stehenlassen in Wasser (RAP, *G.* **25** II, 288). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 125—126°. Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisieren.

Phenylhydrazon $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{O}>C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Benzoyl-cumaron mit Phenylhydrazin in Eisessig (RAP, *G.* **25** II, 287). — Kanariengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser.

5-Brom-2-benzoyl-cumaron $C_{15}H_9O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln einer alkoh. Suspension von 5-Brom-2-acetoxy-chalkon-dibromid (Bd. VIII, S. 180) mit Kalilauge (v. KOSTANECKI, OPPELT, *B.* **29**, 248). Beim Behandeln des aus 2-Oxy-chalkon (Bd. VIII, S. 191) und Brom erhaltenen Reaktionsproduktes mit Alkalien (v. K., O.). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 136—138°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Br CH
O C·CO·C_6H_5

7. ***3-Oxo-2-benzal-cumaran, 2-Benzal-cumaranon*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von konz. Salzsäure auf die alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Cumaranon (S. 118) und Benzaldehyd in der Wärme (FRIEDLÄNDER, NEUDÖRFER, *B.* **30**, 1077, 1082; vgl. FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1759). Durch Einw. von etwas Natronlauge auf eine Lösung äquimolekularer Mengen ω-Brom-2-acetoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 86) und Benzaldehyd (FR., N.). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108° (FR., N.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkalien; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (FR., N.). — Natronlauge zersetzt die Verbindung erst bei längerem Kochen unter Bildung von Benzoesäure und Harz (FR., N.).

3-Oxo-2-[2-nitro-benzal]-cumaran, 2-[2-Nitro-benzal]-cumaranon $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Cumaranon (S. 118) und 2-Nitro-benzaldehyd mittels konz. Salzsäure (STOERMER, ATENSTAEDT, *B.* **35**, 3563). — Orangegelbe Nadeln. F: 195° bis 196°. Löslich in Äther und heißem Alkohol.

3-Oxo-2-benzal-thionaphthendihydrid $C_{15}H_{10}OS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart

von etwas Salzsäure (FRIEDLÄNDER, *M.* 30, 349). Durch Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen 3-Oxy-thionaphthen und Benzaldehyd mit etwas konz. Salzsäure (AUWERS, ARNDT, *B.* 42, 543). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 131,5° (AU., AR.), 127° (FR.). Ohne wesentliche Zersetzung destillierbar (FR.). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Solvenzien in der Kälte (FR.; AU., AR.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (FR.). — Addiert in Eisessig-Lösung 2 Atome Brom unter Bildung von 2-Brom-3-oxo-2-[α-brom-benzyl]-thionaphthendihydrid (S. 365) (AU., AR.).

3-Oxo-2-[2-nitro-benzal]-thionaphthendihydrid $C_{15}H_9O_3NS$ = $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-thionaphthen in Eisessig mit 2-Nitro-benzaldehyd und etwas konz. Salzsäure (FR., *M.* 30, 349). — Rotorangefarbene Nädelchen (aus Eisessig). F: 171°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

3-Oxo-2-[3-nitro-benzal]-thionaphthendihydrid $C_{15}H_9O_3NS$ = $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und 3-Nitro-benzaldehyd beim Erwärmen in Eisessig bei Gegenwart von etwas Salzsäure (FR., *M.* 30, 349). — Gelbe Nadeln. F: 223—224°. Löslich in siedendem Nitrobenzol, sonst schwer löslich. Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; mit kirschroter Farbe löslich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure.

3-Oxo-2-[4-nitro-benzal]-thionaphthendihydrid $C_{15}H_9O_3NS$ = $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und 4-Nitro-benzaldehyd beim Erwärmen in Eisessig bei Gegenwart von etwas Salzsäure (FR., *M.* 30, 349). — Rötlichorangefarbene Nadeln. F: 231°. Sehr wenig löslich.

8. ***2-Oxo-3-benzal-cumaran, Lacton der 2-Oxy-stilben-α-carbonsäure*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<^{C(:CH\cdot C_6H_5)}_{O}>CO$. *B.* Neben 2-Oxy-stilben-α-carbonsäure (Bd. X, S. 356) durch Erhitzen von 2-oxy-phenylessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Acetanhydrid auf 100° (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* 42, 834). Aus 2-Oxy-stilben-α-carbonsäure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (Cz., v. K., L.). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure schwach orange. — Durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht 2-Oxy-stilben-α-carbonsäure.

9. ***3-Oxo-1-benzal-phthalan, 3-Benzal-phthalid*** $C_{15}H_{10}O_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{C(:CH\cdot C_6H_5)}>O$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid (S. 469) mit Phenylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1017). — *Darst.* Man erhitzt *100 g* Phenylessigsäure mit *110 g* Phthalsäureanhydrid und *2,5 g* Natriumacetat *2* Stunden in einem $^3/_4$-Literkolben mit erwärmtem Ableitungsrohre, so daß das entstandene Wasser nicht in den Kolben zurückfließt; dann läßt man erkalten, füllt den Kolben mit Alkohol, erwärmt bis zur Lösung und kocht noch $^1/_4$ Stunde (GABRIEL, *B.* 18, 3470). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Monoklin (MÜNZING, *B.* 20, 2863). F: 98—99° (GA., MI.). Unlöslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem (GA., MI.). Wird von verd. Ammoniak gar nicht, von konzentriertem erst nach längerem Erwärmen gelöst (GA., MI.). — Gibt bei 1-stündigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) bei Gegenwart von rotem Phosphor Dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 679) (GA., *B.* 18, 2444). Versetzt man eine Lösung von 3-Benzal-phthalid in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform, so entsteht 3-Brom-3-[α-brom-benzyl]-phthalid (S. 366) (GA., *B.* 17, 2527). Beim Einleiten nitroser Gase in ein Gemisch von 1 Tl. 3-Benzal-phthalid und 3 Tln. Benzol wird „[3-Benzal-phthalid]-dinitrür" (S. 377) erhalten (GA., *B.* 18, 1251, 2436, 3471). Beim Kochen von 3-Benzal-phthalid mit mäßig konzentrierter Kalilauge entsteht Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 756) (GA., MI.). Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht in geringer Menge α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden (Bd. VII, S. 808) (NATHANSON, *B.* 26, 2577). Dieses entsteht in sehr guter Ausbeute beim Versetzen einer warmen methylalkoholischen bezw. absolut-äthylalkoholischen Lösung von 3-Benzal-phthalid mit Natriummethylat- bezw. Natriumäthylat-Lösung (NA., *B.* 26, 2576; vgl. EIBNER, *B.* 39, 2202). 3-Benzal-phthalid liefert beim 2—3-stündigen Digerieren mit alkoh. Ammoniak bei 100° Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (Bd. X, S. 756) (GA., *B.* 18, 1258, 2434). Beim Erhitzen von 3-Benzal-phthalid mit Äthylamin in Alkohol auf 100° entsteht Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-äthylamid (GA., *B.* 18, 1258, 2435). Beim Erhitzen mit Hydrazin und verd. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht 1-Benzyl-phthalazon-(4) $C_6H_4<^{C(CH_2\cdot C_6H_5):N}_{CO\text{———}NH}$

(Syst. No. 3572) (BROMBERG, *B.* **29**, 1434); beim Erhitzen mit 2 Tln. Phenylhydrazin wird 3-Phenyl-1-benzyl-phthalazon-(4) erhalten (EPHRAIM, *B.* **26**, 1376).

„[3-Benzal-phthalid]-dinitrür" $C_{15}H_{10}O_6N_2$. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in ein Gemisch aus 1 Tl. 3-Benzal-phthalid und 3 Tln. Benzol; man läßt das Gemisch 1—2 Tage bei 30—40° stehen, löst dann die ausgeschiedenen Krystalle in ganz gelinde erwärmtem Eisessig, versetzt mit Wasser bis zur eben bleibenden Trübung und läßt 1—2 Stunden stehen (GABRIEL, *B.* **18**, 1251, 2436, 3471). — Farblose Rhomben. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 110—113°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig. — Wird schon beim Umkrystallisieren aus warmen Lösungsmitteln in HNO_3 und 3-[α-Nitro-benzal]-phthalid (s. u.) gespalten. Löst sich in kalter, schneller in heißer verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe; beim Vermischen der Lösung mit Alkohol fällt die Verbindung $Na_2C_{15}H_9O_5N + 2^1/_2H_2O$ (S. 378) aus.

4.7(?)-Dichlor-3-benzal-phthalid $C_{15}H_8O_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 10 Tln. (nicht rein erhaltenem) [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (S. 483) (vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3533) mit 5 Tln. Phenylessigsäure und $^1/_4$ Tl. Natriumacetat (GABRIEL, HENDESS, *B.* **20**, 2871). — Braungelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 210° (GA., HE.). Sehr leicht löslich in Benzol (GA., HE.). — Liefert beim Behandeln mit Alkali 3.6(?)-Dichlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 756) (GA., HE.).

[Formel: $C_6H_2Cl_2$ (Cl in 4 und 7) $<^{CO}_{C(:CH\cdot C_6H_5)}>O$ (?)]

4.5.6.7-Tetrachlor-3-benzal-phthalid $C_{15}H_6O_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 10 Tln. Tetrachlorphthalsäure-anhydrid (S. 484) mit 5 Tln. Phenylessigsäure und $^1/_4$ Tl. Natriumacetat (GABRIEL, HENDESS, *B.* **20**, 2870). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 360°. Sublimierbar. Fast unlöslich in heißem Alkohol und Eisessig, löslich in heißem Benzol und Nitrobenzol. — Geht beim Abdampfen mit Natronlauge in 3.4.5.6-Tetrachlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 757) über.

[Formel: $C_6Cl_4<^{CO}_{C(:CH\cdot C_6H_5)}>O$]

3-[α-Brom-benzal]-phthalid $C_{15}H_9O_2Br = C_6H_4<^{CO}_{C(:CBr\cdot C_6H_5)}>O$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-3-[α-brom-benzyl]-phthalid (S. 366) zunächst auf 145°, schließlich auf 180° (GABRIEL, *B.* **17**, 2527; **18**, 2444). — Vierseitige Blättchen (aus heißem Chloroform). F: 193° (GA., KORNFELD, GRUNERT, *B.* **57** [1924], 303). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 679) (GA., *B.* **18**, 2444).

6 oder 5-Nitro-3-benzal-phthalid $C_{15}H_9O_4N$, Formel I oder II. *B.* Entsteht neben dem Isomeren (s. u.) bei 2-stündigem Erhitzen von 2 g [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid (S. 486) mit 2 g Phenylessigsäure und 0,08 g Natriumacetat auf 200°; man trennt die beiden

I. $O_2N\cdot C_6H_3<^{CO}_{C(:CH\cdot C_6H_5)}>O$ II. $O_2N\cdot C_6H_3<^{CO}_{C(:CH\cdot C_6H_5)}>O$

Isomeren durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Chloroform; es krystallisiert dabei das bei 277° schmelzende Isomere aus; durch Verdunsten der Mutterlauge wird das bei 232—233° schmelzende Isomere gewonnen (LEUPOLD, *B.* **34**, 2836). — Blättchen. F: 232—233°.

5 oder 6-Nitro-3-benzal-phthalid $C_{15}H_9O_4N$, Formel II oder I (s. o.). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismatische Nadeln. F: 277° (L., *B.* **34**, 2836).

3-[4-Nitro-benzal]-phthalid $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4<^{CO}_{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}>O$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit Phthalsäureanhydrid und Natriumacetat auf 175° bis 180° (L., *B.* **34**, 2837). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 222°.

3-[α-Nitro-benzal]-phthalid $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4<^{CO}_{C[:C(NO_2)\cdot C_6H_5]}>O$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von Stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 698) in Benzol, neben [Stilben-carbonsäure-(2)]-dinitrür (Bd. IX, S. 698) (LEUPOLD, *B.* **34**, 2829). Aus [Stilben-carbonsäure-(2)]-dinitrür durch Erwärmen mit Eisessig unter Einleiten von CO_2 und nachfolgendes Kochen mit Wasser (L.). Beim Auflösen von „[3-Benzal-phthalid]-dinitrür" $C_{15}H_{10}O_6N_2$ (s. o.) in heißen Lösungsmitteln (GABRIEL, *B.* **18**, 1255, 3471). — Gelbe Plättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 195° (G., *B.* **18**, 1255). F: 191—193° (L.). Schwer löslich in Alkohol (G., *B.* **18**, 1255), leicht löslich in Benzol (L.). — Zerfällt bei der Destillation in Phthalsäureanhydrid und Phenylcarbonimid (GA. *B.* **18**, 1256). Wird von warmer verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe gelöst; aus der alkal. Lösung

fällt auf Zusatz von Alkohol das Salz $Na_2C_{15}H_9O_5N + 2^1/_2H_2O$ (s. u.) (G., *B.* **18**, 1256). Beim Eintragen eines Gemisches von 3-[α-Nitro-benzal]-phthalid und rotem Phosphor in erhitzte Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) entstehen 3-Phenyl-isocumarin (Isobenzalphthalid, S. 374) und 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3141) (G., *B.* **18**, 2445; **20**, 2867; ULBICH, *B.* **37**, 1685).

Verbindung $Na_2C_{15}H_9O_5N + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Auflösen von 3-[α-Nitro-benzal]-phthalid (S. 377) oder von „[3-Benzal-phthalid]-dinitrür" (S. 377) in warmer verdünnter Natronlauge; man vermischt die Lösung mit dem 2—3-fachen Volumen Alkohol (GABRIEL, *B.* **18**, 1252, 1256; GA., KOPPE, *B.* **19**, 1145). — Derbe Säulen. Verliert beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure oder bei langsamem Erhitzen auf 70—80° $1^1/_2H_2O$ (GA.). — Versetzt man eine verd. Lösung des Salzes mit sehr verd. Essigsäure oder Oxalsäure, so erfolgt Spaltung in Phthalsäureanhydrid und Phenylnitromethan (Bd. V, S. 325) (GA.). Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erwärmen in wäßr. Lösung, aber nicht beim Aufkochen mit Natronlauge (GA.). Liefert beim Eintropfen von Bromwasser in die wäßr. Lösung Phenyldibromnitromethan (Bd. V, S. 336); fügt man jedoch eine Jod-Jodkalium-Lösung zur wäßr. Lösung der Verbindung $Na_2C_{15}H_9O_5N$, so wird Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) erhalten (GA., K.).

Verbindung $Ag_2C_{15}H_9O_5N$. *B.* Beim Zufügen von Silbernitrat zur wäßr. Lösung der Verbindung $Na_2C_{15}H_9O_5N + 2^1/_2H_2O$ (s. o.) (GA., *B.* **18**, 1252). — Citronengelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Erwärmen unter Schwärzung.

2. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***5-Oxo-2.2-diphenyl-furandihydrid, γ.γ-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} HC=CH \\ OC\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Brom-γ.γ-diphenyl-paraconsäure (Syst. No. 2619) oder γ.γ-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton-β-carbonsäure (Syst. No. 2619) durch Kochen mit viel Wasser oder $3^0/_0$iger Natronlauge (STOBBE, NOETZEL, *A.* **308**, 112). — Prismatische Krystalle (aus Wasser oder Äther oder Chloroform + Petroläther). F: 130—131°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, sehr wenig in Wasser; unlöslich in kalter, löslich in heißer Sodalösung. — Wird beim Kochen mit verd. Kalilauge nur zum Teil in das Kaliumsalz der γ-Oxy-γ.γ-diphenyl-crotonsäure verwandelt; daneben entsteht das Kaliumsalz einer isomeren Säure.

2. ***5-Oxo-2.3-diphenyl-furan-dihydrid-(4.5), β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C—C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Desylessigsäure (Bd. X, S. 764) (THIELE, *A.* **306**, 196). — Nädelchen (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 99,5—100,5° nach vorherigem Erweichen (TH.). Verschmiert bei mehrmonatigem Aufbewahren (TH., STRAUS, *A.* **319**, 164). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (TH.). — Reduziert sofort ammoniakalische Silberlösung und entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung (TH., ST.). Wird in alkoh. Lösung durch $2^1/_2{}^0/_0$ige mit Magnesiumsulfat versetzte Kaliumpermanganat-Lösung bei 0° bis —5° zu Desylidenessigsäure (Bd. X, S. 777) oxydiert (TH., ST.). Addiert Brom unter Bildung von β.γ-Dibrom-β.γ-diphenyl-butyrolacton (S. 368) (TH., ST.). Wird durch alkoh. Kalilauge leicht zu Desylessigsäure aufgespalten (TH.). Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (F: 152°) (s. u.) über (TH.); die gleiche Isomerisierung erfolgt beim Versetzen der alkoh. Lösung mit wenig Ammoniak, Piperidin, Kalilauge oder Kaliumcarbonat- bezw. Natriumacetatlösung (TH., ST.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Anilin oder Piperidin zu β.γ-Diphenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 398) (TH., ST.).

3. ***5-Oxo-2.3-diphenyl-furan-dihydrid-(2.5), β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} HC=C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von Desylessigsäure (Bd. X, S. 764) im Vakuum (KLINGEMANN, *A.* **269**, 134). Durch $1^1/_2$-stündiges Kochen von β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (s. o.) (also auch der Desylessigsäure) mit Essigsäureanhydrid (THIELE, *A.* **306**, 196; TH., STRAUS, *A.* **319**, 166). Beim Versetzen der heißen alkoh. Lösung von β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton mit geringen Mengen von Ammoniak, Methylamin, Piperidin, Trimethylamin, methylalkoholischem Kali, Kaliumcarbonat-Lösung oder alkoh. Natriumacetat-Lösung (TH., ST., *A.* **319**, 164). Bei der Reduktion von α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton (S. 527) durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, neben Desylessigsäure und α-Oxy-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure (Bd. X, S. 361) (ERLENMEYER jun., LUX, *B.* **31**, 2227). Durch Kochen von α-Oxy-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure mit $15^0/_0$iger Salzsäure oder mit Essigsäure, neben Desylessigsäure (E. jun., L.). Durch längeres Kochen der beiden stereoisomeren Formen des α-Oxy-β.γ-diphenyl-butyrolactons (Syst. No. 2514) mit Eisessig (E. jun., L.). Entsteht neben Desylessigsäure durch 2 Minuten

langes Kochen von $\beta.\gamma$-Oxido-$\beta.\gamma$-diphenyl-γ-acetyl-buttersäure $CH_3\cdot CO\cdot C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2619) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 291). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther), Prismen (aus Alkohol). F: 152° (TH.), 151,5° (KL.; E. jun., L.; J., M.). — Reduziert momentan alkal. Silberlösung, wird aber von Permanganat nur schwierig angegriffen (TH., ST.). Läßt sich weder mit Zink und Essigsäure oder Salzsäure noch mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in ein gesättigtes Lacton überführen (TH., ST.). Addiert in Lösung kein Brom; bei der Einw. von Bromdämpfen auf das sehr fein gepulverte Lacton entsteht α-Brom-$\beta.\gamma$-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.) (TH., ST.). Wird durch alkoh. Kalilauge (TH.), verd. Salzsäure oder Eisessig zu Desylessigsäure aufgespalten (E. jun., L.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° 2.3-Diphenyl-pyrrolon-(5) $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3188) (KL.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Anilin nicht, wohl aber in Gegenwart von Piperidin zu $\beta.\gamma$-Diphenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 398) (TH., ST.).

2-Brom-5-oxo-2.3-diphenyl-furandihydrid, γ-Brom-$\beta.\gamma$-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{16}H_{11}O_2Br = \begin{matrix} HC & = & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot & & CBr\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus $\beta.\gamma$-Dibrom-$\beta.\gamma$-diphenyl-butyrolacton (S. 368) beim Erwärmen auf 70° (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 173). — Prismen oder Spieße (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Monoklin prismatisch (GOSSNER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 204). Schmilzt unter Gelbfärbung bei 107—108°. Bei etwa 130° erfolgt stürmische Zersetzung. Wird die Lösung in alkoholfreiem Äther mit Wasser geschüttelt, so erfolgt Aufspaltung zu Desylidenessigsäure (Bd. X, S. 777). Verkupferter Zinkstaub reduziert das in einer Mischung aus Eisessig und absol. Äther gelöste Bromlacton bei —5° zu $\beta.\gamma$-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 378); setzt man zur Reduktionsmischung Kaliumacetat hinzu, so entsteht $\beta.\gamma$-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 378).

4-Brom-5-oxo-2.3-diphenyl-furan-dihydrid-(2.5), α-Brom-$\beta.\gamma$-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{16}H_{11}O_2Br = \begin{matrix} BrC & = & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus fein gepulvertem $\beta.\gamma$-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 378) durch Einw. von Bromdampf (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 170). — Farblose Nädelchen (aus Alkohol). F: 118—119°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol und Methylalkohol, unlöslich in Petroläther. — Reduziert momentan ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Geht bei 4-stündigem Kochen in alkoh. Lösung mit verkupfertem Zinkstaub wieder in $\beta.\gamma$-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton über, dagegen nicht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte. Wird die heiße alkoholische Lösung mit wenig überschüssigem methylalkoholischem Kali gekocht, so erfolgt Aufspaltung zu Desylidenessigsäure (Bd. X, S. 777).

4. ***5-Oxo-2.4-diphenyl-furan-dihydrid-(4.5), $\alpha.\gamma$-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC & \text{——} & CH \\ OC\cdot O\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben 5-Oxo-2.4-diphenyl-furan-dihydrid-(2.5) (s. u.) aus α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* **284**, 5; vgl. HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1362). — F: 109—110°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäureanhydrid.

5. ***5-Oxo-2.4-diphenyl-furan-dihydrid-(2.5), $\alpha.\gamma$-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & = & CH \\ OC\cdot O\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1357; ROBERTSON, STEPHEN, *Soc.* **1931**, 863. — *B.* Aus α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure durch Erhitzen auf 120—130° oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1362). Neben 5-Oxo-2.4-diphenyl-furan-dihydrid-(4.5) (s. o.) beim Erhitzen von α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* **284**, 5). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 288° (A., M.), 284—286° (H., L.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in Nitrobenzol (H., L.).

6. ***Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol]*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol, S. 164.

O: [Benzolring] =C(CH₃)—CH=C·C₆H₅ —O— (Strukturformel)

7. ***Anhydro-[4-methyl-2-(4-oxy-phenyl)-benzopyranol], Phenacetein*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\O\text{———}\overset{|}{C}:C_6H_4:O\end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-benzopyranol, S. 165.

8. ***2-Oxo-3-methyl-4-phenyl-[1.2-chromen], 3-Methyl-4-phenyl-cumarin*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5):C\cdot CH_3\\O\text{———}\overset{|}{C}O\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben geringen Mengen Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure und Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure (Bd. X, S. 362) durch Einw. von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf β-Oxy-β-phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-isobuttersäure-äthylester (Bd. X, S. 447), Verseifung des entstandenen öligen Esters mit kaltem alkoholischem Kali und Ansäuern des erhaltenen Produkts (STOERMER, FRIDERICI, *B.* 41, 342). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

9. ***1-Oxo-3-o-tolyl-isochromen, 3-o-Tolyl-isocumarin*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\CO\cdot \overset{|}{O}\end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von 4-Brom-3-o-tolyl-3.4-dihydro-isocumarin (S. 368) unter vermindertem Druck (BETHMANN, *B.* 32, 1109). Durch Schmelzen von 2-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 766) (B.). — Gelbe Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin). Rhombisch bipyramidal (TÄUBER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 212). F: 102,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Geht beim Erwärmen mit konz. Kalilauge in 2-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2') über. Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° 1-Oxy-3-o-tolyl-isochinolin (Syst. No. 3118).

10. ***1-Oxo-3-m-tolyl-isochromen, 3-m-Tolyl-isocumarin*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\CO\cdot \overset{|}{O}\end{matrix}$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 15 g eines Gemisches aus 1 Tl. 3-[α-Nitro-3-methyl-benzal]-phthalid (S. 382) und ½ Tl. rotem Phosphor in 40 ccm zum gelinden Sieden erhitzte Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°); man erhitzt nach beendigtem Eintragen noch 1 Stunde am Luftkühler (HEILMANN, *B.* 23, 3166). Man gibt eine Lösung von Brom in Eisessig zu einer heißen eisessigsauren Lösung von 3'-Methyl-stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 700), engt die Lösung ein, befreit sie im Vakuum bei 100° von Essigsäure und destilliert schließlich unter vermindertem Druck (LIECK, *B.* 38, 3854). — Säulen (aus Alkohol). F: 92—93° (H.). — Liefert bei 5-stündigem Erhitzen mit 5 Tln. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° 1-Oxy-3-m-tolyl-isochinolin (Syst. No. 3118) (H.). Bei 2-stündigem Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Alkohol im Einschlußrohr auf 100° entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\\CO\text{—————}\overset{|}{N}H\end{matrix}$ (Syst. No. 3572) (L.).

11. ***1-Oxo-3-p-tolyl-isochromen, 3-p-Tolyl-isocumarin*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\CO\cdot \overset{|}{O}\end{matrix}$. *B.* Man trägt ein inniges Gemisch von 3-[α-Nitro-4-methyl-benzal]-phthalid (S. 382) und rotem Phosphor in siedende Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) ein und kocht 1 Stunde (RUHEMANN, *B.* 24, 3973). Entsteht neben 4-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2') (Bd. X, S. 766) beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-4-cyan-isocumarin (Syst. No. 2619) mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 140—160° (HARPER, *B.* 29, 2547). — Säulen (aus Alkohol). F: 116° (R.). — Liefert bei 4-stündigem Erhitzen mit 5 Tln. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° 1-Oxy-3-p-tolyl-isochinolin (Syst. No. 3118) (R.; vgl. H.).

12. ***1-Oxo-8-methyl-3-phenyl-isochromen, 8-Methyl-3-phenyl-isocumarin*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliches Eintragen eines Gemisches von 7-Methyl-3-[α-nitro-benzal]-phthalid (S. 383) und rotem Phosphor in heiße Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1-stündiges Erhitzen des Produkts (MÜLLER, *B.* 42, 428). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Löslich in organischen Solvenzien außer Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° 1-Oxy-8-methyl-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3118).

13. ***2-p-Toluyl-cumaron, p-Tolyl-[cumaronyl-(2)]-keton*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumhydroxyd auf [p-Tolyl-(2-acetoxy-

styryl)-keton]-dibromid (Bd. VIII, S. 185) in warmer alkoh. Lösung (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **29**, 239). — Spieße (aus Alkohol). F: 96°. — Zerfällt beim Schmelzen mit Ätzkali in Cumaron und p-Toluylsäure.

14. ***3-Oxo-5-methyl-2-benzal-cumaran, 5-Methyl-2-benzal-cumaranon*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen einer alkoh. Lösung von 5-Methyl-cumaranon (S. 123) und Benzaldehyd auf 50—60° und tropfenweises Hinzufügen von konz. Salzsäure zur warmen Lösung (AUWERS, MÜLLER, *B.* **41**, 4238). — Schwach gelbliche Prismen (aus Methylalkohol). F: 119°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, mäßig in Äther, schwer in kaltem Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure rot; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz. — Durch Einw. von Brom in Chloroform entsteht 2-Brom-5-methyl-2-[α-brom-benzyl]-cumaranon (S. 368).

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{O}> C:CH \cdot C_6H_5$

3-Oxo-5-methyl-2-[2-nitro-benzal]-cumaran, 5-Methyl-2-[2-nitro-benzal]-cumaranon $C_{16}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{O}> C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 5-Methyl-cumaranon und 2-Nitro-benzaldehyd durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4280). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 156°. Löslich in Benzol und Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3-Oxo-5-methyl-2-[4-nitro-benzal]-cumaran, 5-Methyl-2-[4-nitro-benzal]-cumaranon $C_{16}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{O}> C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 5-Methyl-cumaranon mit 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure (FR., FI., *B.* **41**, 4279). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leichter in Benzol und Eisessig; löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

3-Oxo-5-methyl-2-benzal-thionaphthendihydrid $C_{16}H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{S}> C:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von konz. Salzsäure in eine heiße alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen (S. 124) und Benzaldehyd (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 542). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 145,5°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig.

15. ***3-Oxo-1-[2-methyl-benzal]-phthalan, 3-[2-Methyl-benzal]-phthalid, 3-o-Xylyliden-phthalid*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4 <^{CO}_{C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}> O$. *B.* Durch 10-stündiges Erhitzen von o-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 527) mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat auf 240—250° (BETHMANN, *B.* **32**, 1104). — Gelbe Schuppen (aus absol. Alkohol). F: 136,5° (B.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter in Äthylalkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Chloroform und Essigester (B.). — Geht beim Erhitzen mit Kalilauge in 2'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 765) über (B.). Läßt sich durch Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in 2-o-Tolyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 814) überführen (GOLDBERG, *B.* **33**, 2820). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 2-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° 2'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid, bei längerem Erhitzen 3-[2-Methyl-benzal]-phthalimidin (Syst. No. 3188) (B.). Bei der Einw. von flüssigem Stickstoffdioxyd auf 3-[2-Methyl-benzal]-phthalid in Eisessig entsteht „[3-(2-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" (s. u.) (G.).

„[3-(2-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" $C_{16}H_{12}O_6N_2$. *B.* Durch Einw. von flüssigem Stickstoffdioxyd auf eine gekühlte Lösung von 3-[2-Methyl-benzal]-phthalid in Eisessig (GOLDBERG, *B.* **33**, 2818). — Krystalle. F: 158—159° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen in Amylalkohol unter Zusatz von 1—2 Tropfen Wasser 3-[α-Nitro-2-methyl-benzal]-phthalid (s. u.).

Verbindung $Na_2C_{16}H_{11}O_5N + 2H_2O$. *B.* Durch Einw. von warmer verdünnter Natronlauge auf „[3-(2-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" (G., *B.* **33**, 2819). — Farblose Krystalle. Färbt sich bei 80° gelb.

3-[α-Nitro-2-methyl-benzal]-phthalid $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4 <^{CO}_{C[:C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]}> O$. *B.* Durch Erwärmen von 3 g „[3-(2-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" (s. o.), gelöst in 6 ccm

warmem Amylalkohol, unter Zusatz von 1—2 Tropfen Wasser (GOLDBERG, *B.* **33**, 2819). — Citronengelbe Krystalle (aus Amylalkohol). F: 167—169°. — Bei der Einw. von Natronlauge und Übersättigen der erhaltenen Lösung mit Oxalsäure entstehen o-Tolyl-nitromethan (Bd. V, S. 368) und Phthalsäureanhydrid.

16. ***3-Oxo-1-[3-methyl-benzal]-phthalan, 3-[3-Methyl-benzal]-phthalid, 3-m-Xylyliden-phthalid*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}>O$. *B.* Bei $1^1/_2$-stündigem Schmelzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. m-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 528) und $^1/_{50}$ Tl. entwässertem Natriumacetat (HEILMANN, *B.* **23**, 3158). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (H.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (H.). — Liefert bei der Reduktion in alkal. Lösung mit Natriumamalgam α-Oxy-3′-methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 352) (LIECK, *B.* **38**, 3854). Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge 3′ Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 766) (H.). Läßt sich durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° und Erwärmen des beim Eindampfen der Lösung hinterbleibenden Harzes mit Eisessig in 3-[3-Methyl-benzal]-phthalimidin (Syst. No. 3188) überführen (H.). Beim Einleiten nitroser Gase in eine gekühlte Suspension von 3-[3-Methyl-benzal]-phthalid in Benzol wird „[3-(3-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" (s. u.) erhalten (H.).

„[3-(3-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" $C_{16}H_{12}O_6N_2$. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in eine gekühlte Suspension von 3-m-Xylyliden-phthalid in Benzol; man verdampft das Benzol bei 30—40° (HEILMANN, *B.* **23**, 3162). — Rhomboedrische Täfelchen (aus Essigsäure). Wird bei 110° gelb, sintert bei 125° und schmilzt bei 133° unter Zersetzung. — Zerfällt beim Versetzen der alkoh. Lösung mit kochendem Wasser unter Bildung von 3-[α-Nitro-3-methyl-benzal]-phthalid (s. u.).

3-[α-Nitro-3-methyl-benzal]-phthalid $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[:C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]}>O$. *B.* Man übergießt 3-[3-Methyl-benzal]-phthalid mit Benzol, versetzt unter Kühlung mit flüssigem Stickstoffdioxyd und fügt, sobald alles gelöst ist, kochendes Wasser hinzu (HEILMANN, *B.* **23**, 3163). Entsteht auch beim Versetzen einer alkoh. Lösung von „[3-(3-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" (s. o.) mit kochendem Wasser (H.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 144°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Zerfällt bei der Destillation in Phthalsäureanhydrid und m-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 864). Beim Eintragen eines Gemisches von 3-[α-Nitro-3-methyl-benzal]-phthalid und rotem Phosphor in schwach siedende Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) entsteht 3-m-Tolyl-isocumarin (S. 380). Läßt sich durch sukzessive Behandlung mit Kalilauge und mit Salzsäure in Phthalsäureanhydrid und m-Tolyl-nitromethan (Bd. V, S. 378) spalten.

17. ***3-Oxo-1-[4-methyl-benzal]-phthalan, 3-[4-Methyl-benzal]-phthalid, 3-p-Xylyliden-phthalid*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}>O$. *B.* Beim Schmelzen von 50 Tln. p-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 530) mit 75 Tln. Phthalsäureanhydrid und 1 Tl. geschmolzenem Natriumacetat (RUHEMANN, *B.* **24**, 3965). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, leichter in siedendem Chloroform und Benzol, sehr leicht in heißem Eisessig. — Addiert 1 Mol.-Gew. Brom unter Bildung von 3-Brom-3-[α-brom-4-methyl-benzyl]-phthalid (S. 369). Leitet man nitrose Gase unter Eiskühlung in eine Suspension von 3-[4-Methyl-benzal]-phthalid in Benzol, so entsteht „[3-(4-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" (s. u.). Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad 4′-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 766). Gibt bei 3-stündigem Erhitzen mit 4—5 Tln. alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° 4′-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid.

„[3-(4-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" $C_{16}H_{12}O_6N_2$. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in eine eisgekühlte Suspension von 1 Tl. 3-[4-Methyl-benzal]-phthalid in 5 Tln. Benzol (RUHEMANN, *B.* **24**, 3971). — Farbloses Krystallpulver (aus verd. Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 140°. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von 3-[α-Nitro-4-methyl-benzal]-phthalid (s. u.).

3-[α-Nitro-4-methyl-benzal]-phthalid $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[:C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]}>O$. *B.* Bei $^1/_2$-stündigem Kochen einer Lösung von rohem „[3-(4-Methyl-benzal)-phthalid]-dinitrür" (s. o.) in Alkohol (RUHEMANN, *B.* **24**, 3971). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—207°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in Chloroform und Benzol. — Zerfällt bei der Destillation in Phthalsäureanhydrid und p-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 955). Beim Eintragen eines Gemisches von

3-[α-Nitro-4-methyl-benzal]-phthalid und rotem Phosphor in siedende Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) entsteht 3-p-Tolyl-isocumarin (S. 380).

18. ***3-Oxo-4-methyl-1-benzal-phthalan, 7-Methyl-3-benzal-phthalid*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Methyl-phthalsäure]-anhydrid (S. 492) durch Erhitzen mit Phenylessigsäure und Natriumacetat auf 236° (Müller, *B.* **42**, 424). — Flache Blättchen (aus Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter in Alkohol, Methylalkohol, Äther, leicht in Essigester, Benzol, Chloroform und Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit $10^0/_0$iger Kalilauge 3-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 765). Läßt sich durch Reduktion je nach den Versuchsbedingungen in 7-Methyl-3-benzyl-phthalid (S. 369) oder in 3-Methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 684) überführen.

(Formel: $C_6H_3(CH_3)$ mit CO und $C(:CH\cdot C_6H_5)$ über O verbunden)

7-Methyl-3-[α-nitro-benzal]-phthalid $C_{16}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet nitrose Gase in eine benzolische Lösung von 7-Methyl-3-benzal-phthalid, löst das beim Verdunsten der Lösung hinterbleibende gelbe Öl in heißem Alkohol, fügt heißes Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzu und kocht den gelben Krystallbrei $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade (Müller, *B.* **42**, 428). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 198—199° unter Gasentwicklung. — Bei allmählichem Eintragen eines Gemisches von 7-Methyl-3-[α-nitro-benzal]-phthalid und rotem Phosphor in heiße Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) entsteht 8-Methyl-3-phenyl-isocumarin (S. 380).

(Formel: $C_6H_3(CH_3)$ mit CO und $C[:C(NO_2)\cdot C_6H_5]$ über O verbunden)

19. ***3-Oxo-5 oder 6-methyl-1-benzal-phthalan, 6 oder 5-Methyl-3-benzal-phthalid*** $C_{16}H_{12}O_2$, Formel I oder II. *B.* Entsteht neben geringen Mengen eines nicht rein isolierten Isomeren, wenn man 2,4 g [4-Methyl-phthalsäure]-anhydrid (S. 492) mit 2 g

I. $CH_3\cdot C_6H_3$ mit CO und $C(:CH\cdot C_6H_5)$ über O verbunden II. $CH_3\cdot C_6H_3$ mit CO und $C(:CH\cdot C_6H_5)$ über O verbunden

Phenylessigsäure und 0,24 g Natriumacetat $1^1/_2$—2 Stunden auf 240° erhitzt (Blank, *B.* **29**, 2376). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Beim Eintragen einer Natriummethylatlösung in eine heiße methylalkoholische Lösung von 6 oder 5-Methyl-3-benzal-phthalid entsteht 5-Methyl-2-phenyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 813).

3. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***6-Oxo-2.4-diphenyl-[1.4-pyran]-dihydrid-(5.6)*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH$ / $OC - O - C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (Bd. X, S. 769) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Vorländer, Knötzsch, *A.* **294**, 333). — Nadeln. Leicht löslich in Äther; unlöslich in kalter Natronlauge. — Beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge entsteht β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure.

2. ***6-Oxo-2.5-diphenyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6)*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $C_6H_5\cdot C:CH\cdot CH_2$ / $OC - O - CH\cdot C_6H_5$.

3-Brom-6-oxo-2-phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6) (?) $C_{17}H_{12}O_4NBr$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C:CH\cdot CHBr$ / $OC - O - CH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei der Bromierung von δ-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 709) in Chloroform-Lösung, neben γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 702) (Hinrichsen, Reimer, *B.* **37**, 1123; *A.* **336**, 219). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 169—171° (Hi., R., *B.* **37**, 1123).

3. ***5-Oxo-2-phenyl-4-benzyl-furan-dihydrid-(4.5), γ-Phenyl-α-benzyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC — CH$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenacyl-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 769) und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Thiele, Mayr, *A.* **306**, 189). Aus γ-Phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (F: 150°) (S. 387), suspendiert in

Alkohol, durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Schwefelsäure unter Kühlung (T., M., *A.* **306**, 188). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 100—101°. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in γ-Phenyl-α-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.) über. Reduziert sofort sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Wird durch verseifende Mittel leicht und glatt in α-Phenacyl-hydrozimtsäure übergeführt, ebenso durch Bromwasserstoff-Eisessig.

4. ***5-Oxo-2-phenyl-4-benzyl-furan-dihydrid-(2.5), γ-Phenyl-α-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}CH \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von γ-Phenyl-α-benzyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 383) mit Essigsäureanhydrid (Thiele, Mayr, *A.* **306**, 190). Man versetzt eine Lösung von γ-Phenyl-α-[α-brom-benzyl]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.) in Alkohol mit alkoh. Salzsäure oder Schwefelsäure, fügt unter Eiskühlung allmählich Zinkstaub hinzu, läßt 15 Minuten in Eis stehen und fällt mit Wasser (T., M.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 67°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther; unlöslich in Sodalösung. — Reduziert sofort sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung, sowie ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure nicht verändert. Alkoh. Kalilauge verseift beim Kochen, ebenso wie Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte, zu α-Phenacyl-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 769).

5-Oxo-2-phenyl-4-[α-brom-benzyl]-furan-dihydrid-(2.5), γ-Phenyl-α-[α-brom-benzyl]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{17}H_{13}O_2Br$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CHBr\cdot C{=\!=}CH \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Dibenzalpropionsäuredibromid (Bd. IX, S. 702), gelöst in Alkohol, durch vorsichtiges Behandeln mit Sodalösung bei Zimmertemperatur (T., M., *A.* **306**, 185). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 130° (Zers.). — Spaltet beim Aufbewahren oder beim Behandeln mit Sodalösung, sehr glatt beim Kochen mit Diäthylanilin HBr ab und geht in γ-Phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (F: 150°) (S. 387) über.

5. ***5-Oxo-2-phenyl-4-benzal-furantetrahydrid, γ-Phenyl-α-benzal-butyrolacton*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C{-\!-}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben etwas α-Phenacyl-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 769) durch Kochen einer sodaalkalischen Lösung von α-Phenacyl-zimtsäure (Bd. X, S. 779) mit verkupfertem Zinkstaub und Ansäuern der alkal. Lösung (Thiele, *A.* **306**, 164). — Nädelchen (aus Äther). F: 126°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird von alkoh. Kalilauge verseift und von sodaalkalischer Kaliumpermanganat-Lösung leicht angegriffen.

6. ***5-Oxo-4-phenyl-2-benzyl-furan-dihydrid-(2.5), α-Phenyl-γ-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}CH \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man gießt die alkoh. Lösung von β.γ-Dibrom-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 686) in überschüssige verdünnte Sodalösung und läßt in der Kälte 24 Stunden stehen (Thiele, Straus, *A.* **319**, 217). Durch Erhitzen von Dihydrocornicularsäure (Bd. X, S. 768) über 200° (Th., St., *A.* **319**, 220). Aus dem Dihydrocornicularlacton (S. 385) bei 48-stündigem Stehenlassen mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte (Th., St., *A.* **319**, 224). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 91°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, Alkohol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat entsteht α.β-Dioxy-α.δ-diphenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2535). Reduziert sofort ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Die alkoh. Lösung wird durch alkoh. Kali tief gelb gefärbt. Beim Kochen mit methylalkoholischem Kali oder Sodalösung entsteht Dihydrocornicularsäure neben der Verbindung $C_{34}H_{28}O_4$ (s. u.). Beim Kochen mit Acetanhydrid oder mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure findet keine Veränderung statt, ebensowenig bei mehrtägigem Kochen mit Eisessig-Bromwasserstoff.

Dimeres Phenylbenzylcrotonlacton $C_{34}H_{28}O_4$ = $(C_{17}H_{14}O_2)_2$. *B.* Neben Dihydrocornicularsäure (Bd. X, S. 768) bei der alkal. Aufspaltung von α-Phenyl-γ-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. o.) (Th., St., *A.* **319**, 213, 219). — Prismen (aus Alkohol). F: 193°. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 250° wenig α-Phenyl-γ-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton. Reduziert ziemlich rasch ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, dagegen nicht sodaalkalische Permanganatlösung. Kochen mit Acetanhydrid verändert nicht. Wird durch methylalkoholisches Kali überwiegend zu Dihydrocornicularsäure aufgespalten.

7. ***5-Oxo-4-phenyl-2-benzal-furantetrahydrid, α-Phenyl-γ-benzal-butyrolacton*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC — CH_2 \\ OC \cdot O \cdot C{:}CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 215).

a) Bei 116—117° schmelzende Form, Dihydrocornicularlacton $C_{17}H_{14}O_2$. *B.* Wurde von SPIEGEL, *A.* **219**, 27, 38 erhalten beim Erhitzen von Dihydrocornicularsäure (Bd. X, S. 768) auf etwa 200°; vgl. indessen THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 213, 220. Aus Dihydrocornicularsäure durch Erhitzen mit dem halben Gewicht Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben γ-Acetoxy-α.δ-diphenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2514) (TH., ST., *A.* **319**, 223; vgl. SP., *A.* **219**, 27). Entsteht in geringer Menge bei mehrstündigem Kochen von γ-Acetoxy-α.δ-diphenyl-γ-valerolacton mit Essigsäureanhydrid (TH., ST., *A.* **319**, 225). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 116—117° (SP.; TH., ST.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, heißem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin (SP.; TH., ST.); unlöslich in Natronlauge (SP.). — Reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung (TH., ST.). Wird durch alkoh. Kali nur schwach gelblich gefärbt (TH., ST.); beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht Dihydrocornicularsäure (SP.). Verändert sich nicht beim Kochen mit Acetanhydrid oder bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen damit auf 200°; bei 48-stündigem Stehenlassen mit Eisessig-Bromwasserstoff erfolgt Umlagerung in das isomere α-Phenyl-γ-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 384).

b) Bei 128,5° schmelzende Form $C_{17}H_{14}O_2$. *B.* Neben Dihydrocornicularlacton (s. o.), α-Phenyl-γ-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 384) und γ-Acetoxy-α.δ-diphenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2514) beim Kochen von Dihydrocornicularsäure mit Acetanhydrid (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 225). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128,5°. — Reduziert stark ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Wird durch alkoh. Kali schwach gelblich gefärbt. Alkalien spalten zu Dihydrocornicularsäure auf.

8. ***5-Oxo-4-methyl-2.3-diphenyl-furan-dihydrid-(2.5), α-Methyl-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} CH_3 \cdot C = C \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Desyl-propionsäure (Bd. X, S. 770) durch Destillation unter vermindertem Druck (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 299). Aus β.α'-Dioxy-α-methyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure (Bd. X, S. 568), α-Desyliden-propionsäure (Bd. X, S. 780) oder β.γ-Oxido-α-methyl-β.γ-diphenyl-γ-acetyl-buttersäure (Syst. No. 2619) durch kurzes Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (J., M., *Soc.* **83**, 289, 294, 298). — Krystalle (aus Äther). F: 88,5°. Bei der Krystallisation aus Methylalkohol wurden einmal Tafeln vom Schmelzpunkt 70—71° erhalten, die sich an der Luft trübten und dann bei 88,5° schmolzen. — Beim Erwärmen mit alkoh. Kali entsteht α-Desyl-propionsäure.

4. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O_2$.

1. ***5-Oxo-4.4-dimethyl-2.3-diphenyl-furandihydrid, α.α-Dimethyl-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{18}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C — C \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Desyl-isobuttersäure (Bd. X, S. 772) bei 24-stündigem Stehenlassen mit Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 310). Aus β.α'-Oxido-α.α-dimethyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2601) durch 1-stündiges Kochen mit verd. Schwefelsäure (1:1), neben β.α'-Oxido-α.α-dimethyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2768) und geringen Mengen α-Desyl-isobuttersäure (J., M., *Soc.* **83**, 308). — Rhomben (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 105—106°. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht α-Desyl-isobuttersäure.

2. ***2-Oxo-4.7-dimethyl-3-benzyl-[1.2-chromen], 4.7-Dimethyl-3-benzyl-cumarin*** $C_{18}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.[1] *B.* Aus 10 g Benzylacetessigester (Bd. X, S. 710) und 7 g m-Kresol durch Versetzen mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung und ca. 24-stündiges Stehenlassen des Produkts (FRIES, KLOSTERMANN, *A.* **362**, 27). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas weniger in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Äther und Benzin. — Liefert mit Alkali oder Natriumäthylat eine weiße Fällung (Salz der entsprechenden, nicht näher untersuchten Cumarinsäure).

Formel: CH_3-Benzolring mit $C(CH_3){=}C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und $O — CO$

[1]) Diese Konstitution ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] durch BAKER, *Soc.* **127**, 2353 bestätigt worden.

5. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_2$.

1. ***5-Oxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-furan-dihydrid-(4.5), β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $\overset{H_2C \text{——} C \cdot C_6H_5}{OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Aus β-Phenyl-β-cuminoyl-propionsäure (Bd. X, S. 772) durch Behandeln mit einem Gemisch von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure in der Kälte (ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3127). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. — Läßt sich sehr leicht in β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.) überführen. Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 400).

2. ***5-Oxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-furan-dihydrid-(2.5), β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $\overset{HC \text{——} C \cdot C_6H_5}{OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2}$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3127. — *B.* Aus α-Oxy-β-phenyl-β-cuminal-propionsäure (Bd. X, S. 363) durch Übergießen mit Essigsäureanhydrid und allmählichen Zusatz eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure (ERLENMEYER jun., KEHREN, *A.* **333**, 250). Neben β-Phenyl-β-cuminoyl-propionsäure (Bd. X, S. 772) beim Kochen von α-Oxy-β-phenyl-β-cuminal-propionsäure mit 12%iger Salzsäure (E. jun., K., *A.* **333**, 249). Entsteht auch sehr leicht durch Umlagerung von β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (s. o.) (E. jun., *B.* **38**, 3127). Aus den beiden stereoisomeren Formen des α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolactons (S. 531) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, neben anderen Produkten (E. jun., K., *A.* **333**, 213, 245; vgl. E. jun., *B.* **36**, 921). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform. — Verwandelt sich beim Erhitzen mit Natronlauge oder mit Salzsäure in β-Phenyl-β-cuminoyl-propionsäure (E. jun., K., *A.* **333**, 248). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in heißem Alkohol bei Gegenwart von einigen Tropfen Anilin oder Piperidin zu β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 400) (E. jun., K., *A.* **333**, 248; E. jun., *B.* **38**, 3127).

6. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{20}O_2$.

1. ***5-Oxo-4-tert.-butyl-2.3-diphenyl-furan-dihydrid-(4.5), α-tert.-Butyl-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{20}H_{20}O_2$ = $\overset{(CH_3)_3C \cdot HC \text{——} C \cdot C_6H_5}{OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus α-tert.-Butyl-β-phenyl-β-benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 773) durch Auflösen in Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1509). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge α-tert.-Butyl-β-phenyl-β-benzoyl-propionsäure zurück. Verwandelt sich bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in α-tert.-Butyl-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.).

2. ***5-Oxo-4-tert.-butyl-2.3-diphenyl-furan-dihydrid-(2.5), α-tert.-Butyl-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{20}H_{20}O_2$ = $\overset{(CH_3)_3C \cdot C \text{===} C \cdot C_6H_5}{OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5}$. *B.* Entsteht neben γ-tert.-Butyl-α.α-diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (s. u.) beim Erhitzen von β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol (Bd. VII, S. 821) auf 310° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1504). Aus α-tert.-Butyl-β-phenyl-β-benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 773) durch Erhitzen auf 310° oder Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) (J., M., *Soc.* **85**, 1509). Durch 2½-stündiges Kochen von α-tert.-Butyl-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (J., M., *Soc.* **85**, 1510). — Platten (aus Alkohol). F: 75°. — Wird durch CrO_3 und Eisessig zu Benzil oxydiert. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali α-tert.-Butyl-β-phenyl-β-benzoyl-propionsäure.

3. ***5-Oxo-2-tert.-butyl-4.4-diphenyl-furandihydrid, γ-tert.-Butyl-α.α-diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{20}H_{20}O_2$ = $\overset{(C_6H_5)_2C \text{——} CH}{OC \cdot O \cdot C \cdot C(CH_3)_3}$. *B.* Entsteht neben α-tert.-Butyl-β.γ-diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. o.) beim Erhitzen von β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol auf 310° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1504). Aus δ.δ.δ-Trimethyl-α.α-diphenyl-lävulinsäure (Bd. X, S. 773) durch Erhitzen auf 310° oder durch Übergießen mit Essigsäureanhydrid und Zufügen einer geringen Menge konz. Schwefelsäure (J., M., *Soc.* **85**, 1506, 1507). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 150°. — Wird durch CrO_3 in Eisessig zu Benzophenon

oxydiert. Wird durch alkoh. Kali oder durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) in δ.δ.δ-Trimethyl-α.α-diphenyl-lävulinsäure übergeführt. Verwandelt sich beim 3-stündigen Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130° in 2-tert.-Butyl-4.4-diphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3188).

7. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{28}O_2$.

1. ***Lacton der „a-Dibenzyl-oxycampholsäure", „a-Dibenzyl-campholid"*** $C_{24}H_{28}O_2$, s. nebenst. Formeln. *B.* Aus „a-Dibenzyloxycampholsäure" (Bd. X, S. 364) durch Erhitzen über 100°, quantitativ durch Kochen mit Acetylchlorid oder durch Destillation unter vermindertem Druck (Houben, Hahn, *B.* **41**, 1587). — Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$H_2C·C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ O / $H_2C·CH—C(CH_2·C_6H_5)_2$ oder $H_2C·C(CH_3)—C(CH_2·C_6H_5)_2$ / $C(CH_3)_2$ O / $H_2C·CH—CO$

2. ***Lacton der „b-Dibenzyl-oxycampholsäure", „b-Dibenzyl-campholid"*** $C_{24}H_{28}O_2$, s. nebenst. Formeln. *B.* Aus „b-Dibenzyloxycampholsäure" (Bd. X, S. 364) durch Destillation oder durch Behandlung mit Acetylchlorid (Houben, Hahn, *B.* **41**, 1587). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Regeneriert beim Kochen mit 12—15%iger absolut-alkoholischer Kalilauge „b-Dibenzyloxycampholsäure".

$H_2C·C(CH_3)—C(CH_2·C_6H_5)_2$ / $C(CH_3)_2$ O / $H_2C·CH—CO$ oder $H_2C·C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ O / $H_2C·CH—C(CH_2·C_6H_5)_2$

11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. **Anhydro-{7-oxy-[indeno-1'.2':2.3-benzopyranol-]}**[1] $C_{16}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 166, Zeile 1 v. o.

2. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***4-Oxo-2.6-diphenyl-[1.4-pyran], 2.6-Diphenyl-pyron-(4)*** $C_{17}H_{12}O_2$ = $HC·CO·CH$ / $C_6H_5·C—O—C·C_6H_5$. *B.* Beim Schmelzen von 2.6-Diphenyl-pyron-(4)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) (Feist, *B.* **23**, 3733). Bei 15-stündigem Erhitzen von 4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-[1.4-pyran]-dihydrid (Dehydrobenzoylessigsäure; Syst. No. 2499) mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 230—260° (F., *B.* **23**, 3728, 3734). Neben δ.ε-Dioxo-β.ζ-diphenyl-γ-benzoyl-β-hexylen (Bd. VII, S. 879) beim Zusatz von Acetophenon und Phenylpropiolsäureäthylester (Bd. IX, S. 634) zu einer Suspension von trocknem Natriumäthylat in absol. Äther (Ruhemann, *Soc.* **93**, 434). — Asbestartige Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 128° (F.), 130° (R.) und schmilzt bei 138,5—139,5° (F.), 138—139° (R.). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und warmem Benzol (F.). Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in Salzsäure sind gelb (R.). — $2C_{17}H_{12}O_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (R.).

2. ***5-Oxo-2-phenyl-4-benzal-furandihydrid, γ-Phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{17}H_{12}O_2$ = $C_6H_5·CH:C——CH$ / $OC·O·C·C_6H_5$. Ist in zwei stereoisomeren (?) Formen bekannt (Thiele, *A.* **306**, 153).

a) ***γ-Phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton vom Schmelzpunkt 150°*** $C_{17}H_{12}O_2$ = $C_6H_5·CH:C——CH$ / $OC·O·C·C_6H_5$. *B.* Bildet sich neben Dibenzalpropionsäuredibromid (Bd. IX, S. 702) beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Dibenzalpropionsäure (Bd. IX, S. 709) in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (Thiele, *A.* **306**, 147, 157). Aus Dibenzalpropionsäuredibromid durch Kochen mit alkoh. Natriumacetatlösung oder durch Behandlung mit Sodalösung (Th., *A.* **306**, 158; Th., Mayr, *A.* **306**, 185). Aus der

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.

α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171° (Bd. X, S. 779) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Lösen in konz. Schwefelsäure oder durch Zusatz einer Spur von konz. Schwefelsäure zur Lösung der Säure in Essigsäureanhydrid (TH., *A.* **306**, 160). — Rötlichgelbe Krystalle oder goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), die ineinander überführbar sind (TH., *A.* **306**, 158). Beide Formen schmelzen bei 150° (TH., *A.* **306**, 158). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Äthylalkohol oder Methylalkohol, löslich in Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (TH., *A.* **306**, 158). — Gibt mit methylalkoholischer Kalilauge die beiden α-Phenacyl-zimtsäuren (Schmelzpunkt 171° und 127°) (TH., *A.* **306**, 159). Beim Kochen mit Sodalösung entsteht nur die α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171° (TH., *A.* **306**, 159).

γ-Phenyl-α-[α-brom-benzal]-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton $C_{17}H_{11}O_2Br$ = $C_6H_5\cdot CBr:C$——CH / OC·O·C·C_6H_5. *B.* Beim Eintragen von 1 ccm Brom in eine Lösung von 5 g γ-Phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (F: 150°) (S. 387) in 50 ccm Chloroform unter Ausschluß von Feuchtigkeit (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 172). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die sich am Licht rotgelb färben. F: 128,5°.

b) *γ-Phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton vom Schmelzpunkt 163°* $C_{17}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——CH / OC·O·C·C_6H_5. *B.* Durch Zusatz einer Spur konz. Schwefelsäure zu einer Lösung der α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 127° (Bd. X, S. 780) in wenig Essigsäureanhydrid (TH., *A.* **306**, 164). — Grünlichgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 163°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol.

3. *5-Oxo-4-phenyl-2-benzal-furandihydrid, α-Phenyl-γ-benzal-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton, Cornicularlacton* $C_{17}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot C$══CH / OC·O·C:CH·C_6H_5. *B.* Beim Erhitzen von Cornicularsäure (Bd. X, S. 779) (SPIEGEL, *A.* **219**, 24). Aus dem Dibromid der α-Phenyl-cinnamalessigsäure (γ.δ-Dibrom-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure, Bd. IX, S. 701) beim Erhitzen mit Diäthylanilin im Ölbade auf 150° (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 219). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142° (TH., R.), 141° (SP.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in Eisessig und kaltem Methylalkohol (TH., R.). Unlöslich in siedenden wäßrigen Alkalien (SP.). Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht Cornicularsäure (SP.).

4. *2.2'-Oxido-α.α'-acetonylen-stilben* („Dioxystilben-acetonanhydrid") $C_{17}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Aceton und Zinkchlorid (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1628). — F: 215°. Löslich in den meisten Solvenzien, unlöslich in Petroläther.

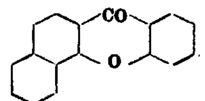
[Formel: $H_2C\cdot CO\cdot CH_2$ / C_6H_4·C══C·C_6H_4 / O]

3. **5-Oxo-3-methyl-2-phenyl-4-benzal-furandihydrid, β-Methyl-γ-phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton** $C_{18}H_{14}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——C·CH_3 / OC·O·C·C_6H_5. *B.* Beim Behandeln von α-Benzal-β-benzoyl-buttersäure (Bd. X, S. 780) mit schwefelsäurehaltigem Essigsäureanhydrid (THIELE, *A.* **306**, 170). — Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln (aus Alkohol). F: 128—128,5°. Schwer löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol. — Geht beim Kochen mit Soda in 50%igem Alkohol in das Natriumsalz der α-Benzal-β-benzoylbuttersäure über.

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_2$.

1. *9-Oxo-3.4-benzo-xanthen, 3.4-Benzo-xanthon*, α-Benzonaphthopyron $C_{17}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von Salicylsäure-α-naphthylester (Bd. X, S. 80) (GRAEBE, FEER, *B.* **19**, 2612). Bei der Destillation von Salicylsäure (Bd. X, S. 43) mit α-Naphthol und Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1644).



Bei der Destillation von Salicylsäure mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 331) und Essigsäureanhydrid, neben wenig Xanthon und 3.4;5.6-Dibenzo-xanthon („α-Dinaphthoxanthon")

(S. 398) (v. K., *B.* 25, 1643). — Krystalle. F: 155° (G., F.; v. K.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Toluol (G., F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (G., F.). — Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 200° entsteht [2-Oxy-phenyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton (Bd. VIII, S. 358) (PHOMINA, *A.* 257, 93).

2. ***9-Oxo-1.2- oder 2.3-benzo-xanthen, 1.2- oder 2.3-Benzo-xanthon***, β-Benzonaphthopyron $C_{17}H_{10}O_2$, Formel I oder II. *B.* Bei längerem Kochen von Salicylsäure-β-naphthylester (Bd. X, S. 80) (GRAEBE, FEER, *B.* 19, 2612). Man erhitzt die Lösung von 3 g β-Naphthyläthersalicylsäure (Bd. X, S. 66) in 25 ccm Benzol mit 2,5 g Phosphorpentachlorid, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendigt ist, fügt nach dem Erkalten 4 g Aluminiumchlorid hinzu, erhitzt nochmals kurze Zeit zum Sieden und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis (ULLMANN, SLOKASOW, *B.* 38, 2117). Entsteht ferner bei der Destillation von Salicylsäure mit β-Naphthol und Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, *B.* 25, 1644). Bei der Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und 2-Oxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 328) oder 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), im letzten Fall in äußerst geringer Menge (v. K.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (G., F.; U., S.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Ligroin (U., S.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach blaugrüner Fluorescenz (U., S.). — Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 1.2- oder 2.3-Benzo-xanthen (S. 84) (PHOMINA, *A.* 257, 89). Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 200° erhält man 2 oder 3-Oxy-1 oder 2-salicoyl-naphthalin (Bd. VIII, S. 358) (PH.).

2. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2$.

1. ***2-Oxo-3-phenyl-4.5-benzo-cumaran, Lacton der Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure*** $C_{18}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Mandelsäure mit β-Naphthol und 73%iger Schwefelsäure auf 125° (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 30, 124, 130). Durch Erwärmen von 10 g Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) mit 15 g β-Naphthol und 50 g 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SIMONIS, *B.* 31, 2822). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 184° (B., F.), 186° (S.). Schwer löslich in kaltem Benzol und heißem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Eisessig, leicht in heißem Benzol (B., F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (S.). Leicht löslich in Alkalilauge, in Alkalicarbonatlösung erst nach längerem Kochen unter Bildung von Salzen der Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Bd. X, S. 366) (S.).

3-Brom-2-oxo-3-phenyl-4.5-benzo-cumaran, Lacton der Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-bromessigsäure $C_{18}H_{11}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch langsamen Zusatz von Brom zu einer siedenden Benzol-Lösung des Lactons der Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (SIMONIS, *B.* 31, 2823). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (S.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 426). F: 121° (S.).

2. ***3-Oxo-1-α-naphthyl-phthalan, 3-α-Naphthyl-phthalid*** $C_{18}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(C_{10}H_7)}>O$.

1.4.5.6.7-Pentachlor-3-oxo-1-α-naphthyl-phthalan, 3.4.5.6.7-Pentachlor-3-α-naphthyl-phthalid $C_{18}H_7O_2Cl_5$ = $C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CCl(C_{10}H_7)}>O$. Vgl. hierzu Bd. X, S. 784.

3. ***9-Oxo-7-methyl-2.3-benzo-xanthen, 7-Methyl-2.3-benzo-xanthon*** $C_{18}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-p-tolylester (Bd. X, S. 336) (STROHBACH, *B.* 34, 4146). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 158° bis 159°. Löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Aceton und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Äther und Ligroin mit blaugrüner Fluorescenz. Die Lösung in Benzol zeigt geringe Fluorescenz.

3. 4-Oxo-2-phenyl-7.8-benzo-chroman, 7.8-Benzoflavanon („α-Naphthoflavanon") $C_{19}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Durch 24-stündiges Kochen von 2-Cinnamoyl-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 211) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WOKER,

B. **39**, 1650). — Nädelchen. F: 126°. Löslich in Alkohol. Die farblose Lösung in Alkohol fluoresziert blauviolett. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle orangegelb. — Liefert mit Amylnitrit und konz. Salzsäure in alkoh. Lösung bei 40—50° 3-Oximino-7.8-benzo-flavanon (S. 542).

3-Brom-7.8-benzo-flavanon $C_{19}H_{13}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7.8-Benzo-flavanon (S. 389) und Brom in Schwefelkohlenstoff (W., *B.* **39**, 1652). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol. — Spaltet mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff ab unter Bildung von 7.8-Benzo-flavon (s. u.).

4. **4-Oxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-7.8-benzo-chroman, 4'-Isopropyl-7.8-benzo-flavanon,** („4'-Isopropyl-α-naphthoflavanon") $C_{22}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-[4-Isopropyl-cinnamoyl]-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 214) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (v. KOSTANECKI, *B.* **40**, 3676). — Säulen (aus Alkohol). F: 134—135°. — Durch Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure und längeres Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit entsteht 3.4-Dioxo-4'-isopropyl-7.8-benzo-flavan (S. 544).

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{12}O_2$.

1. ***9-Phenyl-fluoron*** $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KROPP, DECKER, *B.* **42**, 579. — *B.* Man löst 6-Amino-9-phenyl-fluoron (Syst. No. 2643) in der 15—20-fachen Gewichtsmenge kalter konzentrierter Schwefelsäure, versetzt mit Eis, fügt unter Abkühlung auf 0° die berechnete Menge konzentrierter wäßriger Nitritlösung hinzu und gießt die entstandene blutrote Diazoniumsulfatlösung in das doppelte Volumen kalten Alkohols (KEHRMANN, DENGLER, *B.* **41**, 3444). — Orangegelbe Kryställchen (aus wenig Benzol). F: 204° (KE., DENG.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig mit goldgelber Farbe und grünlicher Fluorescenz (KE., DENG.). Unlöslich in Wasser und in Alkalilaugen (KE., DENG.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün (KE., DENG.).

2. ***4-Oxo-2-phenyl-7.8-benzo-[1.4-chromen], 2-Phenyl-7.8-benzo-chromon, 7.8-Benzo-flavon*** („α-Naphthoflavon") $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln einer alkoh. Suspension von [α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton (Bd. VIII, S. 209) mit 30%iger Kalilauge (v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 707). Aus 3-Brom-7.8-benzo-flavanon (s. o.) in heißem Alkohol durch 40%ige Kalilauge (WOKER, *B.* **39**, 1653). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154—156° (v. K.). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün (W.). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von 2-Aceto-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 149) und Benzoesäure (v. K.).

3. ***2-Oxo-3-phenyl-5.6-benzo-[1.2-chromen], 3-Phenyl-5.6-benzo-cumarin*** („α-Phenyl-β-naphthocumarin") $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stündiges Kochen von 4 Tln. 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit 12 Tln. Acetanhydrid und 5 Tln. phenylessigsaurem Natrium (BARTSCH, *B.* **36**, 1971). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Unlöslich in Ligroin. Eisenchlorid färbt die mit Natriumdisulfit gekochte Lösung rot.

4. ***3-Benzoyl-diphenylenoxyd***[1]) $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Diphenylenoxyd (S. 70) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BORSCHE, BOTHE, *B.* **41**, 1944). — Nadeln. F: 167—168°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MAYER, KRIEGER, *B.* **55**, 1659 und BORSCHE, SCHACKE, *B.* **56**, 2499.

Oxim $C_{19}H_{13}O_2N = OC_{13}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem 3-Benzoyl-diphenylenoxyd in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge (Bor., Bot., *B.* **41**, 1944). — Pulver. F: 234—235°.

Oximbenzoat $C_{26}H_{17}O_3N = OC_{12}H_7 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln des Oxims (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Bor., Bot., *B.* **41**, 1944). — Krystallpulver (aus Benzol beim Verdunsten). F: 246°. Löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther.

5. ***3-Oxo-1-[β-naphthylmethylen]-phthalan, 3-[β-Naphthylmethylen]-phthalid*** $C_{19}H_{12}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{C(:CH \cdot C_{10}H_7)}>O$. *B.* Bei 1-stündigem Erhitzen von 3 g getrockneter β-Naphthylessigsäure (Bd. IX, S. 667) mit 3 g Phthalsäureanhydrid (S. 469) und 0,1 g Natriumacetat auf 225° (Blank, *B.* **29**, 2375). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 170—171°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig. Die methylalkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriummethylat intensiv rot.

2. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***2-Oxo-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)_2}{O}>CO$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Benzil (Bd. VII, S. 747) mit Phenol in Gegenwart von Zinkchlorid oder Zinntetrachlorid, neben einer Verbindung $C_{34}H_{22}O_2$ (?) (Bd. VII, S. 752) (v. Liebig, Keim, *J. pr.* [2] **76**, 275, 368; *A.* **360**, 200, 206, 218). Entsteht in geringer Menge neben 4-Oxy-triphenylessigsäure (Bd. X, S. 368) beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure (Bd. X, S. 342) mit Phenol (v. L., *B.* **41**, 1646). — Blättchen (aus Äther oder Alkohol). F: 120°; verdampft unzersetzt; leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Äther, weniger in Alkohol (v. L., K.). — Gibt mit Kalilauge das Kaliumsalz der 2-Oxy-triphenylessigsäure (Bd. X, S. 367) (v. L., K.).

5(?)-Brom-2-oxo-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 5(?)-Brom-2-oxy-triphenylessigsäure $C_{20}H_{13}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von 3 g des Lactons der 2-Oxy-triphenylessigsäure (s. o.) in 20 ccm heißem Eisessig mit 8 g Brom (v. Liebig, Keim, *A.* **360**, 209). — Blätter (aus Alkohol). F: 129° (v. L., K., *J. pr.* [2] **76**, 275, 368; *A.* **360**, 209).

(?)Br· [Benzolring] —C(C₆H₅)₂ / O—CO

2. ***3-Oxo-1-p-diphenylyl-phthalan, 3-p-Diphenylyl-phthalid, 3-p-Xenyl-phthalid*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{CH(C_6H_4 \cdot C_6H_5)}>O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 786) mit Zinkstaub und Ammoniak unter Zusatz von etwas Kupfersulfat (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 149). — Krystallkörner (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 205—206°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Unlöslich in verd. Säuren und wäßr. Alkalien. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

3. ***3-Oxo-1.1-diphenyl-phthalan, 3.3-Diphenyl-phthalid, Phthalophenon*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4<\overset{CO}{C(C_6H_5)_2}>O$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid (S. 469) und Phenylmagnesiumbromid, neben etwas 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) (Bauer, *B.* **38**, 240; *Ar.* **247**, 221). Aus Phthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 797) und Phenylmagnesiumbromid, neben etwas 1.2-Dibenzoyl-benzol (Guyot, Catel, *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 555). Durch Eintragen von 60—70 g Aluminiumchlorid in ein konstant auf 40° erwärmtes Gemisch von 80 g Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und 320 g Benzol (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] **1**, 523; Baeyer, *A.* **202**, 50). In kleiner Menge beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit Diphenylquecksilber (Bd. XVI, S. 946) und Benzol im Druckrohr auf 150—160° (Noelting, *B.* **17**, 387). Beim Erwärmen von 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) oder besser von Essigsäure-[2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid (Bd. X, S. 749) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. Pechmann, *B.* **14**, 1865, 1866). Aus 2-Benzoyl-benzoesäure-methylester und Phenylmagnesiumbromid, neben etwas 1.2-Dibenzoyl-benzol (Gu., Ca., *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 555). Aus 2-Benzoyl-benzoesäure-chlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Haller, Gu., *C. r.* **119**, 140; *Bl.* [3] **25**, 51; vgl. H. Meyer, *M.* **25**, 1182). Aus dem Pseudochlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure (3-Chlor-3-phenyl-phthalid) (S. 361) und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. M., *M.* **25**, 1182). Bei der Destillation von 2.3-Dibenzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 841) (Graebe, Leonhardt, *A.* **290**, 234). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115° (Fr., Cr.; v. P.; Gr., L.),

114—115° (H. M.). Siedet nicht unzersetzt bei 419—428° (Fr., Cr.). — Wandelt sich bei längerem Kochen in Kohlenwasserstoffe um (Fr., Cr.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erhitzen in Violett übergeht (Bae., *A.* **202**, 50). Wird von wäßr. Kalilauge nicht gelöst und nicht verändert, löst sich aber beim Kochen mit stark überschüssiger alkoholischer Kalilauge (Bae., *A.* **202**, 50). — Kocht man Phthalophenon mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols klar bleibt, fügt sodann Zinkstaub hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden, so erhält man Triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 714) (Bae., *B.* **12**, 644; *A.* **202**, 52). Phthalophenon liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 130° 3.3-Diphenyl-dithiophthalid (s. u.) (R. Meyer, Szanecki, *B.* **33**, 2579). Gibt beim Kochen mit Anilin und salzsaurem Anilin 2.3.3-Triphenyl-phthalimidin $C_6H_4<\substack{C(C_6H_5)_2\\CO}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3191) (O. Fischer, Hepp, *B.* **27**, 2793). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin 2-Anilino-3.3-diphenyl-phthalimidin $C_6H_4<\substack{C(C_6H_5)_2\\CO}>N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3191) (R. Meyer, Saul, *B.* **26**, 1273; vgl. Gattermann, *B.* **32**, 1133). Läßt sich durch überschüssiges Phenylmagnesiumbromid in 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-phthalan bezw. 2-Benzoyl-triphenylcarbinol (S. 149) überführen (Gu., Ca.).

3.3-Bis-[4-chlor-phenyl]-phthalid $C_{20}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4<\substack{CO\\C(C_6H_4Cl)_2}>O$. *B.* Durch Erhitzen von Phenolphthalein (Syst. No. 2539) mit Phosphorpentachlorid auf 120—125° (Baeyer, *A.* **202**, 75). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 155—156°. Sublimiert unzersetzt. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure; wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in überschüssigem alkoholischem Kali. — Beim Schmelzen mit Kali werden Phenol und Benzoesäure gebildet.

3.3-Diphenyl-dithiophthalid $C_{20}H_{14}S_2 = C_6H_4<\substack{CS\\C(C_6H_5)_2}>S$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile 3.3-Diphenyl-phthalid (S. 391) und Phosphorpentasulfid auf 130° (R. Meyer, Szanecki, *B.* **33**, 2579). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Durch Kochen mit alkoh. Alkali und Ansäuern der Lösung wird 3.3-Diphenyl-phthalid reg[illegible]

4. ***2-Benzoyl-xanthen*** $C_{20}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Xanthen (S. 73) und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Heller, v. Kostanecki, *B.* **41**, 1325). — Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). F: 148°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. — Beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure entsteht 2-Benzoyl-xanthon (Syst. No. 2487). Beim Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kali erhält man 2-[α-Oxy-benzyl]-xanthen (S. 142). Beim Behandeln mit Natrium und siedendem Alkohol entsteht 2-Benzyl-xanthen (S. 85).

[Formel: CH_2, $\cdot CO\cdot C_6H_5$, O]

3. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***2-Oxo-5-methyl-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 6-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure (Bd. X, S. 342) mit p-Kresol, neben Anhydro-bis-[5-oxy-2-methyl-triphenylessigsäure] (?) (Bd. X, S. 370) (v. Liebig, *B.* **41**, 1647). Durch 20 Minuten langes Kochen von Benzilsäure mit p-Kresol und wasserfreiem Zinntetrachlorid in Benzol (Bistrzycki, Nowakowski, *B.* **34**, 3071). — Prismen (aus Alkohol). F: 130° (B., N.), 132° (v. L.). — Entwickelt mit konz. Schwefelsäure erst bei ca. 200° geringe Mengen Kohlenoxyd (Bistrzycki, v. Siemiradzki, *B.* **39**, 61).

[Formel: $CH_3\cdot$, $C(C_6H_5)_2$, O, CO]

7(?)-Brom-2-oxo-5-methyl-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 5(?)-Brom-6-oxy-3-methyl-triphenylessigsäure $C_{21}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Lactons der 6-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure (s. o.) mit überschüssigem Brom in Eisessig (Bistrzycki, Nowakowski, *B.* **34**, 3072). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig.

[Formel: $CH_3\cdot$, $C(C_6H_5)_2$, O, CO, Br(?)]

2. ***2-Oxo-6-methyl-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-4-methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Oxy-2-methyl-triphenylessigsäure (Bd. X, S. 369) beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure mit m-Kresol (v. Liebig, *B.* **41**, 1647). Neben 4-Oxy-2-methyl-triphenylessigsäure durch $^3/_4$-stündiges Kochen von 4 g Benzil-

[Formel: $C(C_6H_5)_2$, $CH_3\cdot$, O, CO]

säure, 2,5 g m-Kresol und 3,7 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in 45 ccm Benzol (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* 34, 3069). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (B., N.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Äther, schwer löslich in Methylalkohol (B., N.). — Wird von heißer Kalilauge gelöst unter Bildung der sehr unbeständigen 2-Oxy-4-methyl-triphenylessigsäure, die sich sehr leicht, z. B. beim Trocknen im Vakuum, wieder in das Lacton zurückverwandelt (B., N.).

5 (?) - Brom - 2 - oxo - 6 - methyl - 3.3 - diphenyl - cumaran, Lacton der 5(?)-Brom-2-oxy-4-methyl-triphenylessigsäure $C_{21}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des Lactons der 2-Oxy-4-methyl-triphenylessigsäure (S. 392) mit Brom in Eisessig (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* 34, 3070). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 158—159°.

(?)Br· ; $C(C_6H_5)_2$; CH_3· ; O ; CO

3. ***2-Oxo-7-methyl-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Anhydro-bis-[4-oxy-3-methyl-triphenylessigsäure] (Bd. X, S. 370) beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure mit o-Kresol (v. LIEBIG, *B.* 41, 1646). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°. Unlöslich in Sodalösung.

$C(C_6H_5)_2$; O ; CO ; CH_3

4. ***3-Oxo-1-phenyl-1-p-tolyl-phthalan, 3-Phenyl-3-p-tolyl-phthalid*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}>O$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemenge von Essigsäure-[2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid (Bd. X, S. 749) und Toluol (v. PECHMANN, *B.* 14, 1867). Durch Kondensation von Toluol mit 2-Benzoyl-benzoesäurechlorid (Bd. X, S. 749) oder von Benzol mit 2-p-Toluyl-benzoesäurechlorid (Bd. X, S. 759) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GUYOT, *Bl.* [3] 17, 977). Beim Erwärmen von Essigsäure-[2-p-toluyl-benzoesäure]-anhydrid (Bd. X, S. 759) mit Benzol und Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, *A.* 299, 309). — Krystalle. F: 106° (L.). Ist unzersetzt destillierbar (v. P.). — Läßt sich durch Verseifung und Behandlung des Reaktionsprodukts in alkal. Lösung mit Zinkstaub in 4'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 717) überführen (G.).

5. ***3-Oxo-5-methyl-1.1-diphenyl-phthalan, 6-Methyl-3.3-diphenyl-phthalid*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei 15—16-stündigem Kochen von 5 g Diphenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-methan (Bd. V, S. 712) mit 20 g Kaliumdichromat und 28 g konz. Schwefelsäure, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser (HEMILIAN, *B.* 19, 3062). Durch kurzes Erwärmen einer Lösung von 4-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 716) in Eisessig mit Chromsäure (H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 147°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und Äther. Löst sich nicht in kochenden wäßrigen Alkalien. — Beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge entsteht das Natriumsalz der in freiem Zustande nicht existierenden 4-Methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2). Durch Kochen mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge und Erwärmen der entstandenen Lösung mit Zinkstaub läßt sich Reduktion zu 4-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) bewirken.

CH_3· ; CO ; O ; $C(C_6H_5)_2$

6. ***3-Oxo-6-methyl-1.1-diphenyl-phthalan, 5-Methyl-3.3-diphenyl-phthalid*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei 15—16-std. Kochen von 5 g Diphenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-methan (Bd. V, S. 712) mit 20 g Kaliumdichromat und 28 g konz. Schwefelsäure, verdünnt mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Wasser (HEMILIAN, *B.* 16, 2361). Bei kurzem Erwärmen einer Lösung von 5-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 716) in Eisessig mit Chromsäure (H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 179°. Sublimiert oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther und Eisessig. Unlöslich in Soda und wäßr. Alkalien. — Wird durch Behandlung mit alkal. Permanganatlösung und Ansäuern der Lösung in 3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(5) (Syst. No. 2619) übergeführt. Löst sich beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes der in freiem Zustand nicht existierenden 5-Methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2). Kocht man zunächst mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge, sodann die entstandene Lösung mit Zinkstaub, so erfolgt Reduktion zu 5-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2).

CO ; O ; CH_3· ; $C(C_6H_5)_2$

7. ***ω-Xanthyl-acetophenon*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\\O\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von α-Xanthyl-benzoylessigsäure-äthylester (Syst. No. 2619) mit Essigsäure im Druckrohr (FOSSE, ROBYN, *Bl.* [3] 35, 1013). — Krystalle. F: 83—84°.

4. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_2$.

1. *α.α.γ-Triphenyl-butyrolacton* $C_{22}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C—CH_2\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von α.α.γ-Triphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 396) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 679). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

2. *2-Oxo-5.6-dimethyl-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 6-Oxy-3.4-dimethyl-triphenylessigsäure* $C_{22}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 6 g Benzilsäure 15 Minuten mit 4 g asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) und 10 g Zinntetrachlorid in 120 ccm Benzol (GEIPERT, *B.* 37, 665). — Tafelförmige Krystalle (aus Eisessig). F: 178°. Leicht löslich in kaltem Benzol, siedendem Eisessig, mäßig löslich in siedendem Alkohol, noch schwerer in Ligroin.

[Formel: CH_3, CH_3, $C(C_6H_5)_2$, O, CO]

7(?)-Brom-2-oxo-5.6-dimethyl-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 5(?)-Brom-6-oxy-3.4-dimethyl-triphenylessigsäure $C_{22}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stündigem Kochen des Lactons der 6-Oxy-3.4-dimethyl-triphenylessigsäure mit Brom in Eisessig-Lösung (G., *B.* 37, 666). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nach vorhergegangenem Sintern bei 161°.

[Formel: CH_3, CH_3, $C(C_6H_5)_2$, O, CO, Br(?)]

3. *2-Oxo-5.7-dimethyl-3.3-diphenyl-cumaran, Lacton der 2-Oxy-3.5-dimethyl-triphenylessigsäure* $C_{22}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht Benzilsäure mit asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) und Zinntetrachlorid in Benzol-Lösung (GEIPERT, *B.* 37, 666). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 170°. Leicht löslich in kaltem Benzol, siedendem Eisessig, mäßig löslich in siedendem Alkohol, noch schwerer in Ligroin.

[Formel: CH_3, CH_3, $C(C_6H_5)_2$, O, CO]

4. *3-Oxo-1.1-dibenzyl-phthalan, 3.3-Dibenzyl-phthalid* $C_{22}H_{18}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\end{matrix}>O$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid (S. 469) und Benzylmagnesiumchlorid (BAUER, *B.* 38, 241). Aus Phthalsäurediäthylester und Benzylmagnesiumchlorid, neben 1.1-Dibenzyl-3-benzal-phthalan (S. 97) (SHIBATA, *Soc.* 95, 1454). — Nadeln. F: 203° bis 204° (B.), 207° (SH.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin (B.).

5. *3-Oxo-1.1-di-p-tolyl-phthalan, 3.3-Di-p-tolyl-phthalid* $C_{22}H_{18}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\end{matrix}>O$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2-p-Toluyl-benzoesäure (Bd. X, S. 759) beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid (S. 469) mit Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* [2] 35, 505; *A. ch.* [6] 14, 447; v. PECHMANN, *B.* 14, 1867; LIMPRICHT, *A.* 299, 302). In geringer Menge durch allmähliches Eintragen von Aluminiumchlorid in ein auf dem Wasserbad erhitztes Gemenge von Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und Toluol (DE BERCHEM, *Bl.* [2] 42, 168). In geringer Menge aus 2-p-Toluyl-benzoesäure (Bd. X, S. 759) und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (L., *A.* 299, 287). Aus 2-p-Toluyl-benzoesäure-chlorid (Bd. X, S. 759) durch Einw. von Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (L., *A.* 299, 307; GUYOT, *Bl.* [3] 17, 970). — *Darst.* Man verdünnt ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Phthalylchlorid und Toluol mit dem mehrfachen Volumen Schwefelkohlenstoff, versetzt nach und nach mit etwa $^3/_4$ vom Gewicht des Phthalylchlorids an Aluminiumchlorid, erwärmt mehrere Stunden am Rückflußkühler, gießt den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzt das zurückbleibende Harz mit verd. Salzsäure (L., *A.* 299, 287). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116° (DE B.), 116,5° (L., *A.* 299, 287), 118° (G., *Bl.* [3] 17, 970). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalien (DE B.). — Läßt sich durch sukzessive Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und mit alkal. Permanganatlösung in Triphenylcarbinol-tricarbonsäure-(2.4'.4'') (Bd. X, S. 584) überführen (L., *A.* 299, 295). Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht das Kaliumsalz der (nicht frei existierenden) 4'.4''-Dimethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) (L., *A.* 299, 288). Beim Kochen mit alkoh. Kali und Zinkstaub entsteht 4'.4''-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 717) (L., *A.* 299, 288). Einw. von Phosphorpentachlorid: G., *Bl.* [3] 17, 976.

3.3-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phthalid $C_{22}H_{16}O_6N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ C[C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3]_2\end{matrix}>O$. *B.* Beim Behandeln von 3.3-Di-p-tolyl-phthalid (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,5) bei höchstens —10° (BAEYER, *A.* 354, 184; vgl. LIMPRICHT, *A.* 299, 292).

— Krusten (aus Alkohol). F: 157—158° (B.). Acetonhaltige Krystalle (aus Aceton), die auf dem Wasserbade unter Schäumen schmelzen (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.3-Bis-[3-amino-4-methyl-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2643) (L.; B.).

Oktanitro-[3.3-di-p-tolyl-phthalid] $C_{22}H_{10}O_{18}N_8 = C_{22}H_{10}O_2(NO_2)_8$. *B.* Beim Behandeln von 3.3-Di-p-tolyl-phthalid (S. 394) mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure (LIMPRICHT, *A.* **299**, 293). — Nadeln. F: 289°. Löslich in warmem Nitrobenzol und Aceton, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

5. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{20}O_2$.

1. ***4-Oxo-2.3.6-triphenyl-pyrantetrahydrid, 2.3.6-Triphenyl-tetrahydro-pyron*** $C_{23}H_{20}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC-O-CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Schütteln von Phenylaceton (Bd. VII, S. 303) mit Benzaldehyd und Kalilauge (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **18**, 438, 440; **19**, 414). — F: 154° (G., K., *M.* **19**, 415). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme, weniger in der Kälte (G., K., *M.* **18**, 440). — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in Benzaldehyd und Benzyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 485) (G., K., *M.* **19**, 415).

2. ***4-Oxo-6-methyl-2-phenyl-3-benzyl-chroman, 6-Methyl-3-benzyl-flavanon*** $C_{23}H_{20}O_2$, Formel I.

3-Brom-6-methyl-3-[α-brom-benzyl]-1-thio-flavanon $C_{23}H_{18}OBr_2S$, Formel II.

I. CH_3-C₆H₃ ring, CO—CH·CH₂·C₆H₅, O—CH·C₆H₅ II. CH_3-C₆H₃ ring, CO—CBr·CHBr·C₆H₅, S—CH·C₆H₅

B. Aus 6-Methyl-3-benzal-1-thio-flavanon (S. 397) und Brom in Chloroform (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 2710). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 125°.

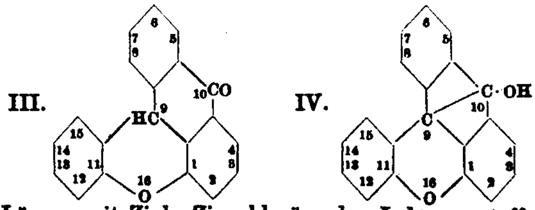
3. ***3-Oxo-1-p-tolyl-1-[3.4-dimethyl-phenyl]-phthalan, 3-p-Tolyl-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-phthalid*** $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ C(C_6H_4\cdot CH_3)[C_6H_3(CH_3)_2] \end{matrix}>O$. *B.* Aus 2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure-chlorid (Bd. X, S. 768) und Toluol oder aus 2-p-Toluyl-benzoesäure-chlorid (Bd. X, S. 759) und o-Xylol in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, *A.* **312**, 101). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

6. 4-Oxo-3-phenyl-2.6-di-p-tolyl-pyrantetrahydrid, 3-Phenyl-2.6-di-p-tolyl-tetrahydropyron $C_{25}H_{24}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC-O-CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$.

B. Neben Benzyl-[4-methyl-styryl]-keton (Bd. VII, S. 493) beim Schütteln von Phenylaceton (Bd. VII, S. 303) mit p-Toluylaldehyd und Kalilauge in wäßrig-alkoholischer Lösung (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 750, 754). — Nadeln. F: 153—154°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. 1(CO).9-Benzoylen-xanthen, 10-Oxo-cöroxan, Cöroxon bezw. 10-Oxy-cöroxen, Cöroxenol $C_{20}H_{12}O_2$, Formel III bezw. IV[1]).



B. Bei der Reduktion von Cöroxonol (Syst. No. 2519) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak (DECKER, *A.* **348**, 217). Bei der Reduktion der Cöroxoniumsalze (Syst. No. 2519) in saurer Lösung mit Zink, Zinnchlorür oder Jodwasserstoffsäure (D., *A.* **348**, 220; D., FERRARIO, *A.* **348**, 225). Beim Kochen von Cöroxenolacetat

[1]) Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Cöroxan" bezw. „Cöroxen" abgeleiteten Namen.

(S. 145) mit alkoh. Natronlauge (D., F., *A.* **348**, 226). Aus 2-Xanthyl-benzoesäure (Hydrofluoransäure, Syst. No. 2584) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°, neben Cöroxonol (D., F., *A.* **348**, 227). — Gelbgrüne Täfelchen (aus Essigsäure). F: 136° (D., F.). Löslich in warmer Natronlauge mit roter Farbe und gelber Fluorescenz; die rote, grün fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch das gleiche Volumen Wasser entfärbt (D., F.). — Oxydiert sich, auch in Lösungen, leicht an der Luft; wird durch Arsensäure, Chromsäure oder Ferricyankalium zu Cöroxoniumsalzen oxydiert (D., F.). Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) und Phosphor sowie bei der Destillation mit Zinkstaub Cöroxen (S. 89) (D., F.).

Cöroxenolacetat $C_{22}H_{14}O_3 = OC_{20}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ s. S. 145.

1(CO).9-Benzoylen-thioxanthen, 10-Oxo-cörthian, Cörthion bezw. 10-Oxy-cörthien, Cörthienol $C_{20}H_{12}OS$, Formel I bezw. II[1]). *B.* Durch Reduktion der Cörthioniumsalze oder des Cörthionols (Syst. No. 2519) (DECKER, WÜRSCH, *A.* **348**, 242). — Hellgelb. Die Lösungen in Äther, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln fluorescieren grün; die Lösung in warmen Alkalien ist dunkelviolett. — Wird durch schwache Oxydationsmittel in Cörthionol bezw. Cörthioniumsalze übergeführt.

I. [Strukturformel: 6, 7, 8, 5, 10 CO, HC 9, 15, 14, 13, 11, 12, 16 S, 1, 2, 3, 4]

II. [Strukturformel: 6, 7, 8, 5, C·OH 10, C 9, 15, 14, 13, 11, 12, 16 S, 1, 2, 3, 4]

2. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}O_2$.

1. *Anhydro-[7-oxy-2.4-diphenyl-benzopyranol]* $C_{21}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu S. 170.

[Formel: O:C₆H₃ mit C(C₆H₅)—CH und O—C·C₆H₅]

2. *7-Methyl-1(CO).9-benzoylen-xanthen* $C_{21}H_{14}O_2$, Formel III bezw. IV.

III. [Strukturformel: CH₃·, HC, CO, O]

IV. [Strukturformel: CH₃·, C, C·OH, O]

7-Methyl-1(CO).9-benzoylen-thioxanthen, 10-Oxo-14-methyl-cörthian, 14-Methyl-cörthion bezw. 10-Oxy-14-methyl-cörthien, 14-Methyl-cörthienol $C_{21}H_{14}OS$, Formel V bezw. VI. *B.* Bei der Reduktion von 14-Methyl-cörthionol (Syst. No. 2519) in saurer oder alkalischer Lösung (DECKER, v. FELLENBERG, WÜRSCH, *A.* **356**, 328). — Gelb.

V. [Strukturformel: CH₃·, HC, CO, S]

VI. [Strukturformel: CH₃·, C, C·OH, S]

F: 247°. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und stark grünlicher Fluorescenz. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien mit blaugrüner Farbe. — Liefert bei der Oxydation in saurer Lösung 14-Methyl-cörthioniumsalze zurück.

3. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2$.

1. *5-Oxo-2.4.4-triphenyl-furandihydrid, α.α.γ-Triphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton* $C_{22}H_{16}O_2 = \frac{(C_6H_5)_2C\text{——}CH}{OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 787) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) auf 100—110° (KLOBB, *C. r.* **130**, 1254; *Bl.* [3] **23**, 522). Beim Erhitzen von α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° (Bd. VII, S. 835) auf 310°, neben wenig α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 197—198° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 677). — Prismen (aus Alkohol).

---

[1]) Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Cörthian" bezw. „Cörthien" abgeleiteten Namen

Monoklin prismatisch (TUTTON, *Soc.* 57, 716; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 317). F: 117—118° J., KLI., *Soc.* 57, 677), 115° (KLOBB). Löslich in Chloroform (KLOBB). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht die Verbindung $C_{21}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 836) (J., KLI., *Soc.* 57, 685). Beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig erhält man Benzophenon (Bd. VII, S. 410) (J., KLI., *Soc.* 57, 679). Bei kurzem Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht α.α.γ-Triphenyl-butyrolacton (S. 394) (J., KLI., *Soc.* 57, 679). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge wird α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure regeneriert (J., KLI., *Soc.* 57, 680). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform entsteht β-Brom-α.α.γ-triphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (s. u.) (J., KLI., *Soc.* 57, 678). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° entsteht 2.4.4-Triphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3192) (J., KLI., *Soc.* 57, 694). Beim Erwärmen mit alkoh. Methylamin auf 100° entsteht α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure-methylamid (Bd. X, (S. 787) (J., KLI., *Soc.* 57, 702).

3-Brom-5-oxo-2.4.4-triphenyl-furandihydrid, β-Brom-α.α.γ-triphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton $C_{22}H_{15}O_2Br$ = $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\text{——}CBr \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α.α.γ-Triphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 396) in Chloroform mit Brom (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 678). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

2. ***Anhydro-[7-oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol]*** $C_{22}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu S. 171.

$$O:C_6H_3\begin{cases}C(CH_2\cdot C_6H_5)\text{—}CH \\ O\text{————}C\cdot C_6H_5\end{cases}$$

4. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_2$.

1. ***5-Oxo-3.4-diphenyl-2-benzyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Diphenyl-γ-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton***, Benzyldiphenylmaleid $C_{23}H_{18}O_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Bei gelindem Kochen von α.β-Diphenyl-γ-benzal-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 399) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7—1,96) und rotem Phosphor (COHN, *B.* 24, 3861). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht γ-Oxy-α.β.δ-triphenyl-propylidenessigsäure (Bd. X, S. 371). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 180° entsteht 3.4-Diphenyl-2-benzyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3192).

2-Brom-5-oxo-3.4-diphenyl-2-[α-brom-benzyl]-furandihydrid, γ-Brom-α.β-diphenyl-γ-[α-brom-benzyl]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{23}H_{16}O_2Br_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus α.β-Diphenyl-γ-benzal-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 399) und Brom in Chloroform unter guter Kühlung (COHN, *B.* 24, 3854). — Krystalle (aus Chloroform + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Leicht löslich in heißem Chloroform, Eisessig und Benzol, sehr schwer in heißem Aceton. — Zerfällt beim Erhitzen in α.β-Diphenyl-γ-[α-brom-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 399) und Bromwasserstoff. Beim Kochen mit alkoh. Kali und Fällen der entstandenen Lösung mit Salzsäure entsteht α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Syst. No. 2488).

2. ***4-Oxo-6-methyl-2-phenyl-3-benzal-chroman, 6-Methyl-3-benzal-flavanon*** $C_{23}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 6-Methyl-flavanon (S. 368) und Benzaldehyd (AUWERS, ARNDT, *B.* 42, 2712). — F: 132—133°.

$$CH_3\cdot C_6H_3\begin{cases}CO\text{—}C:CH\cdot C_6H_5 \\ O\text{——}CH\cdot C_6H_5\end{cases}$$

4-Oxo-6-methyl-2-phenyl-3-benzal-thiochroman, 6-Methyl-3-benzal-1-thio-flavanon $C_{23}H_{18}OS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzaldehyd und 6-Methylthio-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 112) oder 6-Äthylthio-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 112) (AU., AR., *B.* 42, 2709). — Hellgelbe Prismen und Pyramiden (aus Alkohol). F: 109—110°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Liefert mit Brom 3-Brom-6-methyl-3-[α-brom-benzyl]-1-thio-flavanon (S. 395). Reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung eines Hydroxylaminomethylbenzylthioflavanons (Syst. No. 2651).

$$CH_3\cdot C_6H_3\begin{cases}CO\text{—}C:CH\cdot C_6H_5 \\ S\text{——}CH\cdot C_6H_5\end{cases}$$

15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{12}O_2$.

1. *3-Oxo-2-fluorenyliden-cumaran* $C_{21}H_{12}O_2$, Formel I (systematische Stammverbindung des 3-Oxo-2-fluorenyliden-thionaphthendihydrids).

I. $C_6H_4<^{CO}_{O}>C:C$ [Fluorenyliden] II. $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C$ [Fluorenyliden]

3-Oxo-2-fluorenyliden-thionaphthendihydrid $C_{21}H_{12}OS$, Formel II. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) und Fluorenon (Bd. VII, S. 465) in Eisessig bei Gegenwart von etwas Salzsäure (FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 352). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 200—202°. Mit dunkelolivgrüner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

2. *9-Oxo-2.3;6.7-dibenzo-xanthen, 2.3;6.7-Dibenzo-xanthon, [Dinaphtho-2'.3':2.3; 2''.3'':5.6-pyron-(4)]*[1] („γ-Dinaphthoxanthon") $C_{21}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) mit Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1642). Durch $10^1/_2$-stündiges Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-phenylester (Bd. X, S. 335) (STROHBACH, *B.* **34**, 4144). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 241° (v. K.), 240—241 (ST.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol (v. K.; ST.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe ohne Fluorescenz (v. K.; ST.).

3. *9-Oxo-3.4;5.6-dibenzo-xanthen, 3.4;5.6-Dibenzo-xanthon, [Dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.1'':5.6-pyron-(4)]*[1] („α-Dinaphthoxanthon") $C_{21}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von Kohlensäure-äthylester-α-naphthylester (Bd. VI, S. 609) (BENDER, *B.* **13**, 702; **19**, 2266). Bei der Destillation von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 331) mit Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1641). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phosphorsäure-tri-α-naphthylester (Bd. VI, S. 611) mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Pottasche (FOSSE, *C. r.* **136**, 1008; *Bl.* [3] **31**, 250). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (B., *B.* **13**, 702; v. K.), 245° (F.). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol (B., *B.* **13**, 702). — Wird von konz. Kalilauge selbst bei 280° nicht angegriffen; wird durch Schmelzen mit Kali langsam in Kohlendioxyd und α-Naphthol zerlegt (B., *B.* **13**, 703). Die hellgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grünlich (v. K.).

4. *9-Oxo-1.2;7.8-dibenzo-xanthen, 1.2;7.8-Dibenzo-xanthon, [Dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyron-(4)]*[1] („β-Dinaphthoxanthon") $C_{21}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* **138**, 1054; *A. ch.* [8] **2**, 268. — *B.* Beim Kochen von Orthokohlensäure-diäthylester-di-β-naphthylester (Bd. VI, S. 645) (BENDER, *B.* **19**, 2267). Bei der Destillation von 2-Oxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 328) mit Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1641). Beim Erhitzen von Kohlensäure-di-β-naphthylester (Bd. VI, S. 645) mit Alkalicarbonat auf 180—200° (F., *C. r.* **138**, 1053; *A. ch.* [8] **2**, 268). — Prismen (aus Benzol). F: 194° (B.; v. K.; F., *C. r.* **138**, 1053). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol (B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und lebhaft grüner Fluorescenz (v. K.). Läßt sich durch Natriumamalgam in siedendem Essigester zu 1.2;7.8-Dibenzo-xanthydrol (S. 145) reduzieren (F., *A. ch.* [8] **2**, 268).

5. Eine ***Verbindung*** $C_{21}H_{12}O_2$, die früher als ein ***Dibenzoxanthon*** $C_{10}H_6<^{CO}_{O}>C_{10}H_6$ aufgefaßt wurde, s. S. 91.

2. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O_2$.

1. *5-Oxo-2.3-diphenyl-4-benzal-furandihydrid, β.γ-Diphenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton* $C_{23}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C & — & C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot & & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 378) und Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Anilin (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 166). Beim Erhitzen von β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 378) mit überschüssigem Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Piperidin auf dem Wasserbade (TH., ST.). — Grünstichig gelbe Nädelchen (aus viel Alkohol). F: 141—142°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. — Reduziert sofort ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Wird durch methylalkoholisches Kali zu α-Desyl-zimtsäure (Bd. X, S. 789) aufgespalten.

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

2. ***5-Oxo-3.4-diphenyl-2-benzal-furandihydrid, α.β-Diphenyl-γ-benzal-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton***, Benzaldiphenylmaleid $C_{23}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot C{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 25 g Diphenylmaleinsäureanhydrid (S. 532) mit 20 g Phenylessigsäure (Bd. IX, S. 431) und 0,5 g entwässertem Natriumacetat auf 220—225° (Gabriel, Cohn, *B.* **24**, 3229). — Nadeln (aus Eisessig). F: 175—176° (Ga., C.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Aceton, sehr leicht in Chloroform; löslich in ca. 6 Tln. siedendem Benzol (Ga., C.). — Bei der Reduktion mit siedender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht α.β-Diphenyl-γ-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 397) (Cohn, *B.* **24**, 3861). Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht α.β-Diphenyl-β-phenacetyl-acrylsäure (Bd. X, S. 788) (C.). Beim Erhitzen mit 10%/$_0$igem alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° entsteht α.β-Diphenyl-β-phenacetyl-acrylsäure-amid (Bd. X, S. 789) (C.). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform entsteht 2-Brom-5-oxo-3.4-diphenyl-2-[α-brom-benzyl]-furandihydrid (S. 397) (C.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in die warme benzolische Suspension erhält man δ-Nitro-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen-α-carbonsäure (Bd. X, S. 789) und das Dinitrür $C_{23}H_{16}O_6N_2$ (s. u.) (C.).

„Benzaldiphenylmaleiddinitrür" $C_{23}H_{16}O_6N_2$. *B.* Neben δ-Nitro-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen-α-carbonsäure beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in die warme benzolische Suspension von α.β-Diphenyl-γ-benzal-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. o.) (Cohn, *B.* **24**, 3866, 3868). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 146°. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht α.β-Diphenyl-γ-[α-nitro-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (s. u.).

5-Oxo-3.4-diphenyl-2-[α-brom-benzal]-furandihydrid, α.β-Diphenyl-γ-[α-brom-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{23}H_{15}O_2Br$ = $C_6H_5\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot C{:}CBr\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-5-oxo-3.4-diphenyl-2-[α-brom-benzyl]-furandihydrid (S. 397) auf 155—160° (Cohn, *B.* **24**, 3855). — Krystalle (aus Äther). F: 165°. Leicht löslich in heißem Aceton.

5-Oxo-3.4-diphenyl-2-[α-nitro-benzal]-furandihydrid, α.β-Diphenyl-γ-[α-nitro-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{23}H_{15}O_4N$ = $C_6H_5\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot C{:}C(NO_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. „Benzaldiphenylmaleiddinitrür" (s. o.) mit 150 Tln. 96%/$_0$igem Alkohol (Cohn, *B.* **24**, 3869). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175—177°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Chloroform. — Zerfällt gegen 190° in Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) und Diphenylmaleinsäureanhydrid (S. 532).

3. ***2-Phenyl-4-phenacal-[1.4-chromen], 4-Phenacal-flaven*** $C_{23}H_{16}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(:CH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH \\ O\text{———}C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Neben Acetophenon und ω-[2-Oxy-benzyl]-acetophenon beim kurzen Kochen von [2-Oxy-benzal]-di-acetophenon (Bd. VIII, S. 369) mit 10%/$_0$iger Salzsäure (Feuerstein, v. Kostanecki, *B.* **31**, 710, 712, 718). — Gelbe Nadeln. F: 131°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orange, während die Lösung gelb gefärbt wird und blau fluoresciert. — Ist gegen wäßr. Alkali sehr beständig, wird aber durch siedende alkoholische Natriumäthylatlösung leicht unter Bildung von Acetophenon, Benzoesäure und 2-Oxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 85) gespalten.

6-Brom-4-phenacal-flaven $C_{23}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Acetophenon und β-[5-Brom-2-oxy-phenyl]-propiophenon (Bd. VIII, S. 180) bei kurzem Kochen von [5-Brom-2-oxy-benzal]-di-acetophenon (Bd. VIII, S. 370) mit Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (F., v. K., *B.* **31**, 712, 718). — Gelbe Nadeln. F: 169—170°. Die schwefelsaure Lösung ist gelb und zeigt grüne Fluorescenz. — Durch Kochen mit Natriumalkoholat erfolgt Spaltung in Acetophenon, Benzoesäure und 5-Brom-2-oxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 86).

(Formel: Br·C_6H_3<C(:CH·CO·C_6H_5)·CH / O——C·C_6H_5)

3. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2$.

1. ***2.5-Diphenyl-3-phenacyl-furan*** $C_{24}H_{18}O_2$ = $HC{=}C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von cis- oder trans-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (Bd. VII, S. 879) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Paal, Schulze, *B.* **36**, 2433). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich; die gelbe, grün fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braunrot, dann dunkelgrün

mit blauer Fluorescenz, die sich auf Zusatz von Wasser verstärkt. — Geht durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid oder Phenylhydrazin in 2.5-Diphenyl-6.7-benzo-cumaron (S. 94) über.

Azin $C_{48}H_{36}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C\text{——}CH\\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Diphenyl-3-phenacyl-furan (S. 399) mit Hydrazinhydrat in Eisessig (P., SCH., *B.* **36**, 2434). — Gelbe Nädelchen. F: 219—220°. Löslich in warmem Chloroform und Benzol, sonst sehr schwer löslich.

2. ***5-Oxo-3.4-diphenyl-2-[3-methyl-benzal]-furandihydrid, α.β-Diphenyl-γ-[3-methyl-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton,*** m-Xylyliden-diphenylmaleid $C_{24}H_{18}O_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Man erhitzt 10 g Diphenylmaleinsäureanhydrid (S. 532) mit 10 g m-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 528) und 0,5 g entwässertem Natriumacetat auf 160—180°, dann allmählich auf 225° und zuletzt auf 250° (GYSAE, *B.* **26**, 2481). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 134°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° entsteht 3.4-Diphenyl-2-[3-methyl-benzal]-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3193).

5-Oxo-3.4-diphenyl-2-[α-nitro-3-methyl-benzal]-furandihydrid, α.β-Diphenyl-γ-[α-nitro-3-methyl-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{24}H_{17}O_4N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot C:C(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine benzolische Suspension von α.β-Diphenyl-γ-[3-methyl-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (GYSAE, *B.* **26**, 2482). — Grüne Krystalle. F: 165°. Wird beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt.

3. ***5-Oxo-3.4-diphenyl-2-[4-methyl-benzal]-furandihydrid, α.β-Diphenyl-γ-[4-methyl-benzal]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton,*** p-Xylyliden-diphenylmaleid $C_{24}H_{18}O_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 530) mit Diphenylmaleinsäureanhydrid (S. 532) und Natriumacetat (COHN, *B.* **24**, 3854). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 165°.

4. ***6-Methyl-2-phenyl-4-phenacal-[1.4-chromen], 6-Methyl-4-phenacal-flaven*** $C_{24}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [6-Oxy-3-methyl-benzal]-di-acetophenon (Bd. VIII, S. 370) durch Kochen mit Salzsäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 712). — Nadeln. F: 156—157°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

$CH_3\cdot C_6H_3 \langle \begin{array}{l}C(:CH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\\ O\text{———}\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{array}$

4. **2-p-Tolyl-4-p-tolacal-[1.4-chromen], 4'-Methyl-4-[4-methyl-phenacal]-flaven** $C_{25}H_{20}O_2$ = $C_6H_4\langle\begin{array}{l}C(:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\\ O\text{————————}\overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus α.ε-Dioxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α.ε-di-p-tolyl-pentan (Bd. VIII, S. 370) durch Kochen mit verd. Salzsäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 714). — Gelbe Nadeln. F: 145°. In konz. Schwefelsäure löslich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

6-Brom-2-p-tolyl-4-p-tolacal-[1.4-chromen], 6-Brom-4'-methyl-4-[4-methyl-phenacal]-flaven $C_{25}H_{19}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α.ε-Dioxo-γ-[5-brom-2-oxy-phenyl]-α.ε-di-p-tolyl-pentan (Bd. VIII, S. 370) mit Salzsäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 714). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

$Br\cdot C_6H_3\langle\begin{array}{l}C(:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\\ O\text{———}\overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$

5. **5-Oxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-4-benzal-furandihydrid, β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-α-benzal-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton** $C_{26}H_{22}O_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 386) oder von β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (S. 386) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Anilin oder Piperidin (ERLENMEYER, KEHREN, *A.* **333**, 248; E., *B.* **38**, 3127). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_2$.

1. ***2-Oxo-3.3-diphenyl-6.7-benzo-cumaran, Lacton der Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-essigsäure*** $C_{24}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 9 g Benzilsäure (Bd. X, S. 342) mit 6 g α-Naphthol und 15 g Zinntetrachlorid in 200 ccm Benzol (GEIPERT, *B.* 37, 671). — Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 145°, zersetzt sich allmählich und schmilzt völlig bei 190°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, kaltem Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in Ligroin.

x-Brom-[2-oxo-3.3-diphenyl-6.7-benzo-cumaran], Lacton der x-Brom-{diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-essigsäure} $C_{24}H_{15}O_2Br$. *B.* Durch 4½-stündiges Kochen des Lactons der Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-essigsäure mit Brom und Eisessig (G., *B.* 37, 671). — Prismen (aus Eisessig). F: 205°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in heißem Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Alkohol.

x-Nitro-[2-oxo-3.3-diphenyl-6.7-benzo-cumaran], Lacton der x-Nitro-{diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-essigsäure} $C_{24}H_{15}O_4N = C_{24}H_{15}O_2\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Lacton der Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-2]-essigsäure, gelöst in Eisessig, und Salpetersäure (D: 1,52) bei 60° (G., *B.* 37, 672). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 241°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Benzol, ziemlich schwer in siedendem Eisessig, noch schwerer in siedendem Alkohol.

2. ***2-Oxo-3.3-diphenyl-4.5-benzo-cumaran, Lacton der Diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure*** $C_{24}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzilsäure (Bd. X, S. 342), β-Naphthol und Zinntetrachlorid in siedendem Benzol (GEIPERT, *B.* 37, 672). — Tafeln (aus Eisessig). F: 183°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Wenig reaktionsfähig.

x-Brom-[2-oxo-3.3-diphenyl-4.5-benzo-cumaran], Lacton der x-Brom-{diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure} $C_{24}H_{15}O_2Br$. *B.* Aus dem Lacton der Diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure und Brom in siedender Eisessig-Lösung (G., *B.* 37, 673). — Prismen (aus Eisessig). F: 162—164°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol.

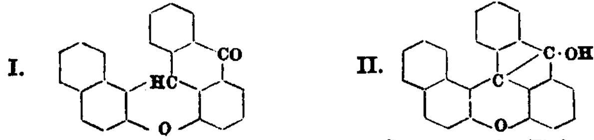
2. 4-[Hydrindon-(1)-yl-(2)]-[indeno-1'.2':2.3-chromen] [1]) $C_{25}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und Hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 360) in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 91, 1090). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Schwer löslich in Alkohol. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert intensiv blau.

17. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. 10-Oxo-14.15-benzo-cöroxan [2]), 14.15-Benzo-cöroxon, β-Benzo-cöroxon bezw. 10-Oxy-14.15-benzo-cöroxen, 14.15-Benzo-cöroxenol, β-Benzocöroxenol $C_{24}H_{14}O_2$, Formel I bezw. II.

B. Durch Reduktion des β-Benzocöroxonols (Syst. No. 2522) in alkoholisch-alkalischer Lösung oder durch Reduktion der



β-Benzocöroxoniumsalze (Syst. No. 2522) in saurer Lösung mit Zink, Zinnchlorür oder Jodwasserstoffsäure (DECKER, LAUBÉ, *A.* 348, 237). — Gelbrot. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Die Lösung in Natronlauge ist rotviolett. — Wird in saurer Lösung durch Luft oder Oxydationsmittel in β-Benzocöroxoniumsalze übergeführt.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3 sowie Bd. V, S. 515.
[2]) Zur Bezifferung des Cöroxans vgl. S. 87.

2. **5-Oxo-2.2.3.4-tetraphenyl-furantetrahydrid, α.β.γ.γ-Tetraphenyl-butyrolacton** $C_{28}H_{22}O_2$ = $C_6H_5 \cdot HC$——$CH \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2$. *B.* Man bringt Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung mit α.β-Diphenyl-γ-benzal-butyrophenon (Bd. VII, S. 550) zur Reaktion, zersetzt in der üblichen Weise und oxydiert das ölige Reaktionsprodukt in Aceton mit Kaliumpermanganat (REIMER, REYNOLDS, *Am.* **40**, 438). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221—221,5°. Löslich in Äther, Aceton, Chloroform, ziemlich löslich in heißem Benzol, Ligroin und Alkohol. — Wird bei langem Kochen mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Kalilauge teilweise gelöst und beim Ansäuern der Lösung als Lacton wieder gefällt.

18. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. **Lacton der 2'-[9-Oxy-fluorenyl-(9)]-diphenyl-carbonsäure-(2)** $C_{26}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der 2'-[9-Oxy-fluorenyl-(9)]-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 371) durch Wasserabspaltung (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2155). — Schmilzt unscharf bei 213—219°.

2. **5-Oxo-2.3.4.4-tetraphenyl-furandihydrid, α.α.β.γ-Tetraphenyl-$Δ^{β.γ}$-crotonlacton** (früher als „tafelförmiges Oxylepiden" bezeichnet) $C_{28}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_2C$——$C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des niedrigerschmelzenden α.α'-Dibenzoyl-stilbens (Bd. VII, S. 843) auf 340°, neben dem höherschmelzenden Isomeren (Isodibenzoylstilben, Bd. VII, S. 844) (ZININ, Ж. **5**, 16; *B.* **5**, 1104; vgl. SCHROETER, *B.* **42**, 2347). Aus Isodibenzoylstilben durch Erhitzen bis zum beginnenden Sieden (Z., Ж. **7**, 188; *J.* **1875**, 409). — Tafeln. F: 136° (Z., Ж. **5**, 18; *B.* **5**, 1104). Unlöslich in Wasser, löslich in 14,5 Tln. kochendem 95%igem Alkohol und in 1 Tl. kochender Essigsäure (Z., Ж. **5**, 17; *B.* **5**, 1104). — Leicht löslich in heißer alkoholischer Kalilauge unter Bildung von α.α.β-Triphenyl-β-benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 791) (Z., Ж. **5**, 18; *B.* **5**, 1105). Beim Erhitzen mit 1 Tl. Phosphorpentachlorid und ½ Tl. Phosphoroxychlorid im Einschlußrohr auf 180—200° entsteht x-Chlor-[α.α.β.γ-tetraphenyl-$Δ^{β.γ}$-crotonlacton] (s. u.) (Z., Ж. **5**, 21; *B.* **5**, 1105). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200° 2.3.4.4-Tetraphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3196) (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* **59**, 144). Beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin auf 150° entsteht α.α.β-Triphenyl-β-benzoyl-propionsäure-methylamid (Bd. X, S. 791) (KL., L., *Soc.* **59**, 147).

x-Chlor-[α.α.β.γ-tetraphenyl-$Δ^{β.γ}$-crotonlacton] $C_{28}H_{19}O_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von α.α.β.γ-Tetraphenyl-$Δ^{β.γ}$-crotonlacton (s. o.) mit 1 Tl. Phosphorpentachlorid und ½ Tl. Phosphoroxychlorid im Einschlußrohr auf 180—200° (ZININ, Ж. **5**, 21; *B.* **5**, 1105). — Krystalle. F: 185°. 1 Tl. löst sich in 22,8 Tln. kochender Essigsäure.

x.x-Dichlor-[α.α.β.γ-tetraphenyl-$Δ^{β.γ}$-crotonlacton] $C_{28}H_{18}O_2Cl_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 202° (Bd. VII, S. 845) bis nahe zum Sieden, neben dem Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 230° (Bd. VII, S. 845) (ZININ, Ж. **7**, 191; *J.* **1875**, 411). — Weiches Harz. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigsäure. — Liefert mit alkoh. Kalilauge x.x-Dichlor-α.α.β-triphenyl-β-benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 791).

x.x-Dibrom-[α.α.β.γ-tetraphenyl-$Δ^{β.γ}$-crotonlacton] $C_{28}H_{18}O_2Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dibromdibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 222° (Bd. VII, S. 845), neben dem Dibromdibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 239° (Bd. VII, S. 845) (ZININ, Ж. **7**, 330; *J.* **1876**, 425). — Harzartig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Wird von alkoh. Kali in x.x-Dibrom-α.α.β-triphenyl-β-benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 791) verwandelt.

19. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2$.

1. **9-Oxo-1.2;3.4;5.6;7.8-tetrabenzo-xanthen, Tetrabenzoxanthon, [Diphenanthreno-9'.10':2.3;9''.10'':5.6-pyron-(4)]**[1]**, Bis-diphenylen-γ-pyron** $C_{29}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Lactons der [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure (S. 537) über seinen Schmelzpunkt (R. MEYER,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

Spengler, *B.* **38**, 951). — Farblose Krystalle. Fluoresciert in farblosen Lösungsmitteln wie Benzoesäureäthylester zart blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und zeigt grüne Fluorescenz.

2. 3-Oxo-1.1-bis-diphenylyl-phthalan, 3.3-Bis-diphenylyl-phthalid, 3.3-Dixenyl-phthalid $C_{32}H_{22}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2}>O$. *B.* Man trägt innerhalb 1 Stde. 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid in die Lösung von 15 g Diphenyl (Bd. V, S. 576) in 7 g warmem Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) ein und erhitzt schließlich auf 100° (Pawlewski, *B.* **28**, 513). — Körner (aus heißem Alkohol). Beginnt bei 98—100° zu erweichen und ist bei 120° noch nicht geschmolzen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_4H_4O_3$.

1. ***2.3-Dioxo-furantetrahydrid, α-Oxo-butyrolacton*** $C_4H_4O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CO}{H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$.

α-Phenylimino-butyrolacton bezw. **α-Anilino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton** $C_{10}H_9O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}C:N\cdot C_6H_5}{H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{==}C\cdot NH\cdot C_6H_5}{H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von α-Chlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 250) oder α-Brom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton mit Anilin (Hill, Cornelison, *Am.* **16**, 281). Entsteht weniger leicht durch Behandlung von β-Brom-α-phenylimino-butyrolacton (s. u.), suspendiert in 60%igem Alkohol, mit Natriumamalgam und Ansäuern der erhaltenen Lösung mit Essigsäure (H., C., *Am.* **16**, 282). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 217—218°. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Eisessig.

β-Chlor-α-phenylimino-butyrolacton bezw. **β-Chlor-α-anilino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton** $C_{10}H_8O_2NCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{ClHC\text{——}C:N\cdot C_6H_5}{H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{ClC\text{==}C\cdot NH\cdot C_6H_5}{H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α.β-Dichlor-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 250) in 50%igem Alkohol mit Anilin (H., C., *Am.* **16**, 287). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Chloroform). F: 183°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder kochendem Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

β-Brom-α-phenylimino-butyrolacton bezw. **β-Brom-α-anilino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton** $C_{10}H_8O_2NBr = \genfrac{}{}{0pt}{}{BrHC\text{——}C:N\cdot C_6H_5}{H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{BrC\text{==}C\cdot NH\cdot C_6H_5}{H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von α.β-Dibrom-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton in verd. Alkohol mit Anilin (H., C., *Am.* **16**, 208). — Nadeln (aus Wasser), Platten (aus Chloroform). Schmilzt langsam erhitzt bei 165°, rasch erhitzt bei 186—187° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

2. ***2.4-Dioxo-furantetrahydrid, β-Oxo-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_4H_4O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\text{——}CH_2(\alpha)}{(\gamma)H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot C\text{==}CH(\alpha),}{(\gamma)H_2\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$, ***Tetronsäure.*** *B.* Man trägt 400 g 4%iges Natriumamalgam (zu je 50 g) unter Einleiten von Kohlendioxyd in die kalte konzentrierte Lösung von 30 g α-Brom-tetronsäure (S. 405) in Sodalösung ein, säuert nach 4—5 Stunden mit 50%iger Schwefelsäure stark an und schüttelt sofort 20—25 mal mit Äther aus (Wolff, Schwabe, *A.* **291**, 234). Tetronsäure entsteht ferner durch Zersetzung des Bariumsalzes der Tetronsäure-α-carbonsäure (Syst. No. 2620) mit verd. Schwefelsäure (Benary, *B.* **40**, 1080). Durch Kochen von Tetronsäure-α-carbonsäure-methylester mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (Anschütz, Bertram, *B.* **36**, 471). — Tafeln (aus Alkohol + Ligroin). Sintert bei 135° und schmilzt bei 141°; leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin; starke einbasische Säure; zersetzt mit Leichtigkeit Dicarbonate (W., Schw., *A.* **291**, 234). Wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt (W., Schw.,

A. **291**, 235). — Liefert, in trocknem Chloroform suspendiert, mit Brom α-Brom-tetronsäure, in Gegenwart von etwas Wasser α.α-Dibrom-tetronsäure (S. 406) (W., SCHW., *A.* **291**, 228, 237). Setzt man zu einer Lösung von 1 Tl. Tetronsäure und 0,5 Tln. Jodsäure in möglichst wenig Wasser eine Lösung von 1,1 Tln. Jod in Schwefelkohlenstoff, bis keine Entfärbung mehr eintritt, so wird α-Jod-tetronsäure (S. 406) erhalten (W., FERTIG, *A.* **312**, 165). Tetronsäure liefert bei gelindem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (D: 1,927) Tetronsäure-α-sulfonsäure (Syst. No. 2632) (W., F.). Übergießt man Tetronsäure mit wenig Wasser und gibt man sodann allmählich Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung hinzu, so erhält man das Natriumsalz der α-Oximino-tetronsäure (S. 552) (W., SCHW., *A.* **291**, 244). Beim allmählichen Eintragen von Tetronsäure in auf —5° abgekühlte absolute Salpetersäure erhält man α-Nitro-tetronsäure (S. 406) (W., LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 133). Bei 1—2-wöchigem Aufbewahren der konzentrierten wäßrigen Lösung von Tetronsäure, rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht Anhydrotetronsäure (s. u.) (W., SCHW., *A.* **291**, 251). Beim Mischen der konzentrierten wäßrigen Tetronsäurelösung mit überschüssigem Formaldehyd erhält man α.α'-Methylen-di-tetronsäure (Syst. No. 2797); Acetaldehyd reagiert in ähnlicher Weise unter Bildung von α.α'-Äthyliden-di-tetronsäure (Syst. No. 2797) (W., SCHIMPFF, *A.* **315**, 151, 152). Beim Aufbewahren der wäßr. Lösung von Tetronsäure mit Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) bildet sich als Hauptprodukt α-[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-tetronsäure (S. 557); daneben erhält man in untergeordneter Menge die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$ (s. u.) und Anhydrotetronsäure (W., SCHI., *A.* **315**, 163; W., *A.* **322**, 352). Beim Schütteln der wäßr. Lösung von Tetronsäure mit Benzoylchlorid unter zeitweiligem Zusatz von Natriumcarbonat erhält man O-Benzoyl-tetronsäure (Syst. No. 2507) (W., SCHW., *A.* **291**, 237). Tetronsäure liefert in wäßr. Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoh. Lösung das Phenylhydrazon bezw. Phenylhydrazid der Tetronsäure (S. 405) (W., SCHW., *A.* **291**, 236). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Tetronsäure in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht β-Oxo-α-phenylhydrazono-butyrolacton (Benzolazotetronsäure) (S. 553) (W., LÜ., *A.* **312**, 155). — $Ca(C_4H_3O_3)_2 + 4(?)H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser; verliert leicht ca. $1^1/_2$ H_2O (W., SCHW., *A.* **291**, 235). — $Ca(C_4H_3O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$ (W., SCHW., *A.* **291**, 235).

Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$. *B.* In untergeordneter Menge beim längeren Stehenlassen der wäßr. Lösung der Tetronsäure mit Mesityloxyd (Bd. I, S. 736), neben Anhydrotetronsäure und α-[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-tetronsäure; die wäßr. Schicht hinterläßt beim Verdunsten außer Anhydrotetronsäure die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$; die Mesityloxydlösung scheidet beim Stehenlassen an der Luft die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$ und α-[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-tetronsäure krystallinisch ab; man entfernt die letztere durch heißes Wasser, das sie leicht aufnimmt, während die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$ darin sehr wenig löslich ist (WOLFF, SCHIMPFF, *A.* **315**, 163; vgl. W., *A.* **322**, 352). — Breite Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230° (Zers.); sehr wenig löslich in siedendem Wasser; ist eine einbasische Säure; wird von kalter Sodalösung und von Natriumnitritlösung gelöst; die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid violett gefärbt (W., SCH.).

Anhydrotetronsäure $C_8H_6O_5$. *B.* Bei 1—2-wöchigem Aufbewahren oder rascher beim Erwärmen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Tetronsäure (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 251). — Nädelchen (aus heißem Wasser) mit 1 H_2O; färbt sich bei 240—245° gelblich und schmilzt bei 263° unter vollständiger Zersetzung; schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol; zersetzt Dicarbonate; wird aus ihren Salzlösungen durch Kohlendioxyd nicht gefällt; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (W., SCHW.). — Kondensiert sich mit Acetaldehyd zu der Verbindung $C_{18}H_{14}O_{10}$ (s. u.) (W., SCHIMPFF, *A.* **315**, 162). — $Ca(C_8H_5O_5)_2 + 5H_2O$. Nadeln (W., SCHW.). — $Ba(C_8H_5O_5)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (W., SCHW.).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_{10}$. *B.* Aus Anhydrotetronsäure und Acetaldehyd in wäßr. Lösung (WOLFF, SCHIMPFF, *A.* **315**, 162). — Nadeln (aus Wasser) mit 3 H_2O. Das Krystallwasser entweicht langsam beim Stehenlassen über Schwefelsäure, rasch beim Erhitzen auf 105°; auch durch Kochen mit absol. Alkohol entsteht die wasserfreie Verbindung. Die wasserhaltige Verbindung schäumt bei ca. 120° und schmilzt bei 247° unter Zersetzung; sie löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Äther und Ligroin. Die wasserfreie Verbindung löst sich in absol. Alkohol schwerer als die krystallwasserhaltige. Gibt eine tiefrote Färbung mit Eisenchlorid.

O-Benzoyl-tetronsäure $C_{11}H_8O_4$ = $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{=\!=}CH\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, s. Syst. No. 2507.

β-Phenylimino-butyrolacton bezw. **β-Anilino-$\Delta^{\alpha,\beta}$-crotonlacton** $C_{10}H_9O_2N$ = $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot N{:}C{-\!-}CH_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot NH\cdot C{=\!=}CH\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, **Anil bezw. Anilid der Tetronsäure.** *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Isopropyliden-di-tetronsäure (Syst. No. 2797) mit Anilin in alkoh.

Lösung auf dem Wasserbad (WOLFF, SCHIMPFF, *A.* 315, 156). — Verfilzte Nädelchen (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol; unlöslich in Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Konzentrierte Salzsäure spaltet in Anilin und Tetronsäure.

β-Oximino-butyrolacton, Oxim der Tetronsäure $C_4H_5O_3N = \begin{matrix} HO\cdot N:C\text{---}CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$.
B. Man vermischt die heißen konzentrierten wäßrigen Lösungen äquimolekularer Mengen von Diazotetronsäure (Syst. No. 4640) und Natriumsulfit, trägt das hierbei erhaltene hellgelbe Natriumsalz der Tetronsäure-diazosulfonsäure (S. 553) in konz. Salzsäure ein und fällt nach 2—3-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur mit Eiswasser; diese Fällung erhitzt man mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßriger, schwach salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad, filtriert von den ausgeschiedenen Krystallen ab und läßt darauf in wäßriger Suspension Quecksilberchlorid oder besser in essigsaurer Suspension Quecksilberacetat einwirken (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* 312, 148, 154). — Farblose Blättchen oder Tafeln (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 146°; leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Äther; gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (W., L.). — Wird durch warme verdünnte Salzsäure in Hydroxylamin und Tetronsäure gespalten (W., L.). Wird durch Natriumnitrit und Salzsäure in α.β-Dioximino-butyrolacton (S. 552) übergeführt (W., L.).

β-Phenylhydrazono-butyrolacton bezw. **β-Phenylhydrazino-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{---}CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C{=\!=}CH \\ H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$, **Phenylhydrazon** bezw. **Phenylhydrazid der Tetronsäure.** *B.* Aus Tetronsäure und Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (WOLFF, SCHWABE, *A.* 291, 236). Beim Erhitzen von α.α'-Isopropyliden-di-tetronsäure mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (W., SCHIMPFF, *A.* 315, 156). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 128°; leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von etwas Kaliumdichromat in Rot umschlägt (W., SCHW.). — Wird von konz. Salzsäure in Tetronsäure und Phenylhydrazin gespalten (W., SCHW.).

α.α-Dichlor-tetronsäure $C_4H_2O_3Cl_2 = \begin{matrix} OC\text{---}CCl_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Suspension von α-Jod-tetronsäure in Chloroform (WOLFF, FERTIG, *A.* 312, 167). — Nädelchen (aus warmem Ligroin). F: 55—57°. Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, weniger leicht in kaltem Ligroin. — Liefert mit Ammoniak Dichlor-acetamid.

α-Brom-tetronsäure $C_4H_3O_3Br = \begin{matrix} OC\text{---}CHBr \\ H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C{=\!=}CBr \\ H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (WOLFF, SCHWABE, *A.* 291, 232). — *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von α.γ-Dibrom-acetessigsäureäthylester (Bd. III, S. 665) unter 30—40 mm Druck auf 120—130°; man wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Benzol (WOLFF, SCHWABE, *A.* 291, 231). Bei der Einw. von Brom auf in wasserfreiem Chloroform suspendierte Tetronsäure (W., SCHW., *A.* 291, 237; W., *A.* 315, 150). — Nädelchen oder Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 160° gelb und schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 183°; leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser, weniger in Äther, schwer in Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Färbung (W., SCHW.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Tetronsäure und Anhydrotetronsäure (W., SCHW.; vgl. W., SCHIMPFF, *A.* 315, 152, 153). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension von α-Brom-tetronsäure in Chloroform entsteht α-Chlor-α-brom-tetronsäure (S. 406) (W., FERTIG, *A.* 312, 168). Läßt man auf die in dem doppelten Gewicht Eiswasser suspendierte α-Brom-tetronsäure 2 At.-Gew. Brom einwirken, so entsteht α.α-Dibrom-tetronsäure (S. 406); läßt man 1 Tl. α-Brom-tetronsäure in 6 Tln. Wasser mit 2 Tln. Brom 2—3 Tage stehen oder erwärmt man die Flüssigkeit, bis die Kohlensäureentwicklung vorüber ist, auf dem Wasserbad, so wird γ.γ.γ-Tribrom-α-oxy-β-oxo-propan (Bd. I, S. 823) erhalten (W., SCHW.). Versetzt man die in wenig Wasser suspendierte α-Brom-tetronsäure unter Kühlung allmählich mit einer konz. Natriumnitritlösung, so entstehen α-Oximino-tetronsäure (S. 552), α.α-Dibrom-tetronsäure, Oxalsäure und Blausäure (W., SCHW.). Bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) in Eisessiglösung werden Oxalsäure, γ.γ.γ-Tribrom-α-oxy-β-oxo-propan und Dibromdinitromethan(?) gebildet (W., SCHW.). — $AgC_4H_2O_3Br$. Nadeln (aus kochendem Wasser). Verpufft beim Erhitzen (W., SCHW.).

α-Chlor-α-brom-tetronsäure $C_4H_3O_3ClBr = \begin{array}{l}OC\text{——}CClBr\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf in Chloroform suspendierte α-Brom-tetronsäure (WOLFF, FERTIG, *A.* **312**, 168). — Farblose Nädelchen (aus Äther + Ligroin). F: 73—74°. Leicht löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. — Wird durch Natriumamalgam in Tetronsäure übergeführt. Liefert mit Ammoniak Chlorbromacetamid (Bd. II, S. 217); daneben entsteht wahrscheinlich Glykolsäure.

α.α-Dibrom-tetronsäure $C_4H_2O_3Br_2 = \begin{array}{l}OC\text{——}CBr_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Schütteln von Tetronsäure, suspendiert in Chloroform, mit Brom und wenig Wasser (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 238). Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-tetronsäure, suspendiert in 2 Tln. kaltem Wasser, und 2 At.-Gew. Brom (W., SCH.). — Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Äther. — Zerfällt rasch in Kohlensäure, γ.γ.γ-Tribrom-α-oxy-β-oxo-propan (Bd. I, S. 823), α-Brom-tetronsäure und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 90—92°. Wird von konz. Ammoniak in Dibromacetamid (Bd. II, S. 219) und Glykolsäure zerlegt.

α-Jod-tetronsäure $C_4H_3O_3I = \begin{array}{l}OC\text{——}CHI\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}CI\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Man setzt zu einer Lösung von 1 Tl. Tetronsäure und 0,5 Tln. Jodsäure in möglichst wenig Wasser eine Lösung von 1,1 Tl. Jod in Schwefelkohlenstoff, bis die Färbung erhalten bleibt (WOLFF, FERTIG, *A.* **312**, 165). — Weiße Nädelchen (aus heißem Wasser), die sich am Licht färben. Schmilzt, rasch erhitzt, unter Gasentwicklung und Schwärzung bei 178—180°. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leichter in Alkohol und Wasser. Gibt violette Eisenchloridreaktion. — Liefert mit Natriumnitritlösung das Salz der α-Oximino-tetronsäure (S. 552). Macht aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod frei, wobei sich Tetronsäure zurückbildet. — $AgC_4H_2O_3I$. Nädelchen (aus Wasser). Wird durch längeres Kochen mit Wasser unter Bildung von Silberjodid zersetzt.

α-Nitro-tetronsäure $C_4H_3O_5N = \begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot NO_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von 5 g Tetronsäure (S. 403) in 20 g auf —5° abgekühlte absol. Salpetersäure (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 133). Entsteht auf gleiche Weise aus α.α'-Isopropyliden-di-tetronsäure (Syst. No. 2797) (W., L.). Durch Oxydation der α-Oximino-tetronsäure (S. 552) mit Salpetersäure oder in kalter essigsaurer Lösung mit Chromsäure (W., L.). — Prismen (aus Wasser oder aus Aceton + Chloroform) mit 2 Mol. H_2O. Monoklin prismatisch (EPPLER, *Z. Kr.* **30**, 143; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 250). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 184° (W., L.). $D^{18,5}$: 1,684 (E.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform (W., L.). Wird durch kochendes Wasser etwas zersetzt, vollständig jedoch durch Alkalien (W., L.). Weder die Säure noch ihre Salze geben in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine Färbung (W., L.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink oder Zinn in saurer Lösung α-Amino-tetronsäure (Syst. No. 2644) (W., L.). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Nitrotetronsäure oder auch von Diazomethan auf die freie Säure entsteht aci-α-Nitro-tetronsäure-methyläther (S. 552) (W., L.). — Hydroxylaminsalz $NH_3O + C_4H_3O_5N$. Blättchen. Zersetzt sich bei 194—195° unter Gasentwicklung (W., L.). — $AgC_4H_2O_5N + H_2O$. Nädelchen (aus heißem Wasser). Beginnt bei 100°, sich zu zersetzen (W., L.). — Calciumsalz. Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). Monoklin; D^{23}: 1,745 (E.). — Strontiumsalz. Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). Monoklin; D^{20}: 2,043 (E.). — $Ba(C_4H_2O_5N)_2 + 4H_2O$. Säulen (aus heißem Wasser). D^{17}: 2,147 (E.). Wenig löslich in Wasser (W., L.). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_4H_3O_5N$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 170°; geht bei der Einw. von heißem Wasser in das Phenylhydrazon der Nitrotetronsäure über (W., L.).

Oxim der α-Nitro-tetronsäure $C_4H_4O_5N_2 = \begin{array}{l}HO\cdot N{:}C\text{——}CH\cdot NO_2\\ \quad\;\; H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Teile α-Nitro-tetronsäure und salzsauren Hydroxylamins mit der 6-fachen Menge Wasser im Wasserbade (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 138). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Hydroxylaminsalzes der α-Nitro-tetronsäure oder eines beliebigen anderen Salzes der Nitrotetronsäure mit freiem Hydroxylamin (W., L.). — Tafeln oder Prismen, bisweilen auch Nädelchen (aus heißem Wasser) mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 147°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, noch leichter in heißem Alkohol. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid tief braunrote Färbung. Zersetzt Carbonate unter Bildung hellgelber saurer Salze; gibt mit Alkalien und Erdalkalien tiefer gelb gefärbte neutrale Salze. — $AgC_4H_3O_5N_2$. Gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in siedendem Wasser. Geht durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak in das neutrale, orangerote Salz über. — $Ba(C_4H_3O_5N_2)_2$. Hellgelbe Nadeln.

Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch Ammoniak in das noch schwerer lösliche, dunkler gelb gefärbte, neutrale Salz übergeführt.

Phenylhydrazon der α-Nitro-tetronsäure $C_{10}H_9O_4N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C & —— & CH\cdot NO_2 \\ & H_2C\cdot O\cdot CO & \end{matrix}$ *B.* Beim Erwärmen von α-Nitro-tetronsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (Wolff, Lüttringhaus, *A.* **312**, 138). Durch Behandeln des Phenylhydrazinsalzes der Nitrotetronsäure mit heißem Wasser (W., L.). — Gelbbraune Prismen (aus heißem Eisessig). Zersetzt sich bei 184—186°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Solvenzien.

3. *2.5 - Dioxo - furantetrahydrid, Bernsteinsäureanhydrid* $C_4H_4O_3$ = $\begin{matrix} H_2C & —— & CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton und kryoskopisch in Phenol bestimmt (Voerman, *R.* **23**, 266). — *Bildung.* Bernsteinsäureanhydrid entsteht aus Bernsteinsäure durch Destillation (Darcet, *A. ch.* [2] **58**, 282; Burcker, *A. ch.* [5] **26**, 435 Anm.; vgl. Volhard, *A.* **253**, 206 Anm.) unter einem Druck von 50—60 mm (Krafft, Noerdlinger, *B.* **22**, 816). Durch andauerndes Kochen von Bernsteinsäure mit Thionylchlorid (H. Meyer, *M.* **22**, 420). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Phosphorpentoxyd (Darcet, *A. ch.* [2] **58**, 283; Kempf, *J. pr.* [2] **78**, 239, 257). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf in Toluol suspendierte Bernsteinsäure (Bakunin, *G.* **30** II, 360). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäure mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid auf 110° bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung (Voerman, *R.* **23**, 266). Beim Behandeln von Bernsteinsäure mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (Gerhardt, Chiozza, *C. r.* **36**, 1052; *A.* **87**, 293). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 120—150° (Anschütz, *B.* **10**, 1884). Beim Schütteln einer Lösung von bernsteinsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (Oddo, Manuelli, *G.* **26** II, 482). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Acetylchlorid (Anschütz, *A.* **226**, 8; Blaise, *Bl.* [3] **21**, 643; Mol, *R.* **26**, 381). Aus dem Bariumsalz der Bernsteinsäure durch Einw. von Acetylchlorid (Heintz, *J.* **1859**, 279). Aus dem Natriumsalz der Bernsteinsäure mit Benzoylchlorid (Gerhardt, Chiozza, *C. r.* **36**, 1051; *A.* **87**, 292). Beim Erhitzen von Bernsteinsäurediäthylester mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr auf 250° (Kraut, *A.* **137**, 254). Aus Succinylchlorid durch Natriumacetat in Gegenwart von Äther (Heintz, *J.* **1859**, 280). Beim Erwärmen von 7 Tln. Succinylchlorid mit 4 Tln. entwässerter Oxalsäure (Anschütz, *A.* **226**, 16). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäure und Succinylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110—120° (Anschütz, *B.* **10**, 1883; *A.* **226**, 6). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Bernsteinsäure mit 2 Tln. Acetylchlorid und preßt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle ab (Schulz, *B.* **18**, 2459). Man verreibt 100 Tle. Phosphorpentachlorid mit 57 Tln. Bernsteinsäure, gießt das flüssige Gemisch auf 114 Tle. gepulverte Bernsteinsäure und destilliert (Volhard, *A.* **242**, 150). Man erhitzt 100 Tle. Bernsteinsäure mit 65 Tln. Phosphoroxychlorid auf 100—120°, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, und destilliert sodann das Produkt (Volhard, *A.* **242**, 150). Man destilliert ein Gemenge von 137 g Bernsteinsäure und 180 g Succinylchlorid (Möller, *J. pr.* [2] **22**, 194). Zur Reinigung des mit Bernsteinsäure verunreinigten Anhydrids krystallisiert man aus Chloroform um; die Bernsteinsäure bleibt ungelöst (Anschütz, *A.* **226**, 9).

Krystalle (aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff), Nadeln (aus absol. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Stefl, *Z. Kr.* **54** [1915], 359; vgl. Bodewig, *B.* **14**, 2788; Negri, *G.* **26** I, 77). F: 119,6° (Kraut, *A.* **137**, 255 Anm.), 119—120° (Luginin, *A. ch.* [6] **23**, 215), 120° (Voerman, *R.* **23**, 266). Kp: 261°; Kp_{10}: 131°; Kp_{15}: 139°; Kp_{50}: 169°; Kp_{100}: 189° (Krafft, Noerdlinger, *B.* **22**, 816). Sublimationsgeschwindigkeit: Kempf, *J. pr.* [2] **78**, 257. Sehr wenig löslich in Äther (Kraut, *A.* **137**, 255 Anm.), löslich in Chloroform (Anschütz, *A.* **226**, 9). Brechungsvermögen der Lösung in Essigsäureanhydrid: Anderlini, *G.* **25** II, 134. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 373,1 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] **23**, 216).

Bernsteinsäureanhydrid liefert bei anhaltendem Erhitzen Hydrochelidonsäure-anhydrid (Bd. III, S. 805) (Volhard, *A.* **253**, 206; Fittig, *B.* **30**, 2149). Gibt mit $7^1/_2$%iger Wasserstoffsuperoxydlösung unterhalb 30° Succinsuperoxydsäure (Bd. II, S. 613) (Clover, Houghton, *Am.* **32**, 55; Stearns & Co., D. R. P. 170727; *C.* **1906** II, 79). Verhalten von Bernsteinsäureanhydrid zu Bariumsuperoxydhydrat: Brodie, *A. Spl.* **3**, 217. Beim Behandeln von Bernsteinsäureanhydrid mit 4—5%igem Natriumamalgam in äther. Lösung unter allmählichem Zusatz von Salzsäure entsteht Butyrolacton (S. 234) (Fichter, Herbrand, *B.* **29**, 1193); dieses entsteht auch aus dem Bernsteinsäureanhydrid mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel (Eijkman, *C.* **1907** I, 1617). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung in Bernsteinsäure durch Wasser bei 25°: 0,0736 (min, $\log_{10}$) (Holleman, Voerman, *C.* **1904** I, 787; Voe., *R.* **23**, 279; vgl. auch Möller, *J. pr.* [2] **22**, 197; van de Stadt, *Ph. Ch.* **31**, 250; **41**, 361). Bei der Einw. von

gasförmigem Ammoniak auf Bernsteinsäureanhydrid entsteht Succinimid (Syst. No. 3201) (DARCET, *A. ch.* [2] **58**, 294; *A.* **16**, 215); mit Ammoniaklösung erhält man Succinamidsäure (Bd. II, S. 613) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 361 Anm.). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid in ein Gemisch aus etwas über 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Alkohol, und der entsprechenden Menge Natriumäthylat erhält man Succinmonohydroxamsäure (Bd. II, S. 616) (ERRERA, *G.* **25** II, 26). Bei 20-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid auf 120° bis 130° entsteht Succinylchlorid (VORLÄNDER, *A.* **280**, 183; vgl. GERHARDT, CHIOZZA, *A.* **87**, 293). Versetzt man ein Gemisch von 300 Tln. Bernsteinsäureanhydrid und 36 Tln. amorphem Phosphor erst langsam, später schnell mit 1100 Tln. Brom und erhitzt man sodann bis zum Verschwinden des Broms, so entsteht das nicht näher beschriebene Brombernsteinsäuredibromid, das mit heißen Wasser Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) liefert (VOLHARD, *A.* **242**, 151, 154). Bernsteinsäureanhydrid vereinigt sich mit Kaliumjodid und Jod zu dem Additionsprodukt $4C_4H_4O_3 + KI + 2I$ (S. 409) (CLOVER, *Am.* **31**, 266; vgl. dazu CL., *Am. Soc.* **42** [1920], 1257).

Beim Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit absol. Methylalkohol entsteht Bernsteinsäuremonomethylester (Bd. II, S. 608) (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* **85**, 539); mit absol. Alkohol entsteht als Hauptprodukt Bernsteinsäuremonoäthylester, daneben wenig Bernsteinsäurediäthylester (HEINTZ, *J.* **1859**, 280). Aus 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol bildet sich das Natriumsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 643). Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Resorcin (Bd. VI, S. 796) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 190—195° entsteht das Fluorescein der Bernsteinsäure (siehe nebenstehende Formeln, Syst. No. 2831) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 153; vgl. BAEYER, *B.* **4**, 662).

bezw.

Bernsteinsäureanhydrid liefert beim Schmelzen mit 2 Mol.-Gew. Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) Hydrochinonsuccinein $\begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C[C_6H_3(OH)_2]_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2568) (R. MEYER, WITTE, *B.* **41**, 2457). Gibt beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) unter Zusatz von Zinkchlorid bei 150° in der Hauptsache Digallacyl (Bd. VIII, S. 566), bei ca. 170° Pyrogallolsuccinein $\begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C[C_6H_2(OH)_3]_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2569), neben anderen Produkten (v. GEORGIEVICS, *M.* **20**, 450, 454, 456). Reagiert mit Natriumbenzamid (Bd. IX, S. 195) in Benzol unter Bildung von Bernsteinsäure, Benzoesäure, Benzamid, N-Benzoyl-succinamidsäure (Bd. IX, S. 215) und N.N'-Dibenzoyl-succinamid (Bd. IX, S. 215) (TITHERLEY, *Soc.* **85**, 1689). Beim Zusammenschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) erhält man β-[3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolyl-(5)]-propionsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot O \\ N\text{==}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 4589) (SCHULZ, *B.* **18**, 2459). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff (Bd. III, S. 42) entsteht Succinursäure (Bd. III, S. 67) (PIKE, *B.* **6**, 1104) und dann Succinimid (Syst. No. 3201) (DUNLAP, *Am.* **18**, 336). Bernsteinsäureanhydrid liefert mit Kalium-cyanamid (Bd. III, S. 74) in wäßriger oder alkoholischer Lösung das Kaliumsalz der Succincyaminsäure (Bd. III, S. 80) (MÖLLER, *J. pr.* [2] **22**, 197, 221).

Bei der Einw. von Isopropylamin (Bd. IV, S. 152) auf Bernsteinsäureanhydrid entsteht N-Isopropyl-succinimid (Syst. No. 3201) (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [4] **1**, 353). Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) entsteht N-Allyl-succinimid (Syst. No. 3201) (KAY, *B.* **26**, 2850). Äquimolekulare Mengen Bernsteinsäureanhydrid und Anilin geben in heißem Chloroform Succinanilsäure (Bd. XII, S. 295) (AUWERS, F. MAYER, *A.* **309**, 326), beim Kochen unter Zusatz von Wasser am Rückflußkühler Succinanil (Syst. No. 3201) (KOLLER, *B.* **37**, 1598). Aus äquimolekularen Mengen Bernsteinsäureanhydrid und Thiocarbanilid (Bd. XII, S. 394) erhält man bei 95—96° Succinanilsäure und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) (DUNLAP, *Am.* **21**, 529), bei 150—155° Succinanil, Kohlenoxysulfid, Anilin und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 226° (DUNLAP, *Am.* **18**, 340). Bernsteinsäureanhydrid liefert beim Kochen mit der äquimolekularen Menge Äthylendiamin (Bd. IV, S. 230) in Benzol die Verbindung $C_6H_{10}O_3N_2$ (S. 409) (ANDERLINI, *G.* **24** I, 404). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Propylendiamin (Bd. IV, S. 257) 2 Stdn. auf 150—160°, so wird N.N'-Propylen-di-succinimid $\begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N\!<\!\!\begin{matrix} CO\cdot CH_2 \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3201) erhalten (STRACHE, *B.* **21**, 2360). Beim Mischen der kalten benzolischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) entsteht

N-[2-Amino-phenyl]-succinamidsäure (Bd. XIII, S. 21) (ANDERLINI, *G.* **24** I, 142; vgl. R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 11, 35). Kocht man äquimolekulare Mengen Bernsteinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin in Benzol (ANDER., *G.* **24** I, 142) oder in Alkohol (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 29), so erhält man β-[Benzimidazyl-(2)]-propionsäure $C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3646) (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415** [1918], 31; vgl. CHATTERJEE, *Soc.* **1929**, 2965; BETRABET, CHAKRAVARTI, *Journ. Indian chem. Soc.* **7** [1930], 192). Erhitzt man Bernsteinsäureanhydrid mit o-Phenylendiamin auf 180°, so wird Äthylen-bis-benzimidazol $C_6H_4<^{NH}_{N}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C<^{NH}_{N}>C_6H_4$ (Syst. No. 4027) erhalten (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 257). Beim Erwärmen von überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid mit m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) in absolut-alkoholischer Lösung entsteht m-Phenylen-bis-succinamidsäure (Bd. XIII, S. 48); arbeitet man jedoch mit der äquimolekularen Menge m-Phenylendiamin in Essigesterlösung bei 40°, so erhält man N-[3-Amino-phenyl]-succinamidsäure (Bd. XIII, S. 48) (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 27, 31, 36, 38). Analog erhält man aus Bernsteinsäureanhydrid und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) p-Phenylen-bis-succinamidsäure (Bd. XIII, S. 100) bezw. N-[4-Amino-phenyl]-succinamidsäure (Bd. XIII, S. 100) (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 33, 39). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) in Gegenwart von Zinkchlorid auf 170°, so erhält man ein Bernsteinsäurerhodamin (s. untenstehende Formeln) (Syst. No. 2933); analog verläuft die Reaktion mit 3-Diäthylamino-phenol

H_2C—CO | H_2C O | C (Xanthen-Ring) $(CH_3)_2N\cdot$ … O … $\cdot N(CH_3)_2$ bezw. $CH_2\cdot CO\cdot O$ | CH_2 | C (chinoider Xanthen-Ring) $(CH_3)_2N\cdot$ … O … $:N(CH_3)_2$

(Bd. XIII, S. 408) (BAYER & Co., D. R. P. 51983; *Frdl.* **2**, 87). Vorsichtiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäureanhydrid, salzsaurem Aminoessigsäure-äthylester (Bd. IV, S. 340) und Soda führt zu Succinylamino-essigsäureäthylester (Syst. No. 3201) (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 439). Bei 1-tägigem Stehenlassen äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin in absol. Alkohol in der Kälte entsteht Bernsteinsäure-mono-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 272) (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 339); Erhitzen der beiden Komponenten für sich auf 150—160° liefert β.β-Succinyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3201) (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 293). Bernsteinsäureanhydrid läßt sich durch Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid (Bd. XVI, S. 929) in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure in α.α.α'.α'-Tetraphenyl-tetramethylenglykol (Bd. VI, S. 1059) überführen; analog verläuft die Reaktion mit Benzylmagnesiumchlorid (Bd. XVI, S. 939) unter Bildung von α.α.α'.α'-Tetrabenzyl-tetramethylenglykol (Bd. VI, S. 1060) (HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1582). — Verwendung von Bernsteinsäureanhydrid als Urmaß in der Acidimetrie: PHELPS, WEED, *Z. a. Ch.* **59**, 114; *C.* **1908** II, 902.

$4C_4H_4O_3 + KI + 2I$. *B.* Entsteht in unreinem Zustand durch Verschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Kaliumjodid und Jod (CLOVER, *Am.* **31**, 266), in reinem Zustand beim Schütteln von Bernsteinsäureanhydrid, Jodkalium und Jod in einer Mischung gleicher Vol. Äthylacetat und Chloroform (CL., *Am. Soc.* **42** [1920], 1258). — Grünlich schimmernde Krystalle. Zersetzt sich an der Luft (CL., *Am. Soc.* **42**, 1258).

Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2$ [1]. *B.* Beim Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit Äthylendiamin in Benzol (ANDERLINI, *G.* **24** I, 404). — Beginnt bei 135° zu erweichen und schmilzt bei ca. 160—170°. Löslich in Alkohol.

N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-succinisoimid $C_{11}H_9O_5N$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ OC\cdot O\cdot & & C:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H \end{matrix}$. Vgl. hierzu N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-succinimid, Syst. No. 3201.

N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-succinisoimid $C_{12}H_{11}O_5N$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CH_2 \\ OC\cdot O\cdot & & C:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$. Vgl. hierzu N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-succinimid, Syst. No. 3201.

---

[1]) Von ANDERLINI ist diese Verbindung als N.N'-Succinyl-äthylendiamin, N.N'-Äthylen-succinamid $\begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ beschrieben worden. Nach neueren Erfahrungen an ähnlich gewonnenen Verbindungen (vgl. R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415** [1918], 32, s. auch BISTRZYCKI, RISI, *Helv. chim. Acta* **8** [1925], 813, 814) muß die angeführte Formulierung heute als unsicher angesehen werden. Redaktion dieses Handbuchs.

5-Oxo-2.2-diamino-furantetrahydrid(?), asymm. Succinamid(?) $C_4H_8O_2N_2$ = H_2C——CH_2 / $OC\cdot O\cdot C(NH_2)_2$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) in konzentriertes wäßriges Ammoniak unter Kühlung, neben Succinamid; man entfernt das ausgeschiedene Succinamid, verdunstet sodann die Flüssigkeit im Vakuum, zieht den öligen Rückstand mit heißem 95%igem Alkohol aus, verdunstet die Lösung und behandelt nun ihren Rückstand mit absol. Alkohol; nach dem Versetzen der Lösung mit Äther läßt man 1—2 Wochen stehen, dekantiert, bedeckt die Krystalle mit Benzol und entfernt sodann aus dem Krystallgemisch auf mechanischem Wege die gelblichen Körnchen des asymm. Succinamids (AUGER, *Bl.* [2] **49**, 347; *A. ch.* [6] **22**, 324; vgl. VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2269 Anm.; MORRELL, *Soc.* **105** [1914], 1734, 1737). — Körner. Sehr hygroskopisch; in jedem Verhältnis löslich in Wasser, kaum in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; schmilzt gegen 90—95° (AU.). — Liefert mit Silbernitrat in wäßr. Lösung einen krystallinischen Niederschlag der Zusammensetzung $AgC_4H_4O_2N$ (AU.). Wird von Salzsäure in Bernsteinsäure und Ammoniak zerlegt (AU.).

Als Derivate des asymm. Succinamids wurden zeitweise die tetrasubstituierten Diamide der Bernsteinsäure aufgefaßt. Diese Verbindungen sind mit der symmetrischen Formel (R)(R')N·CO·CH_2·CH_2·CO·N(R)(R') bei den entsprechenden Aminen (R)(R')NH als Bernsteinsäure-Derivate eingeordnet; z. B. Bernsteinsäure-bis-methylanilid bei Methylanilin in Bd. XII, S. 297. Vgl. dazu WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34** [1912], 1610.

Monophenylhydrazon des Bernsteinsäureanhydrids (?) $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = H_2C——CH_2 / $OC\cdot O\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Monothiobernsteinsäure-mono-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 273) auf 120° (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 338). Durch Zersetzung von Monothiobernsteinsäure-mono-phenylhydrazid in alkoh. Lösung (AU.). Man erhitzt Thiobernsteinsäureanhydrid (S. 411) mit Phenylhydrazin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (AU.). — Krystallpulver. F: 216°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wandelt sich bei der Destillation in β.β-Succinyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3201) um.

Chlorbernsteinsäureanhydrid $C_4H_3O_3Cl$ = H_2C——CHCl / $OC\cdot O\cdot CO$.

a) Anhydrid der rechtsdrehenden Chlorbernsteinsäure. *B.* Bei der Destillation gleicher Mengen von rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure (Bd. II, S. 618) und Phosphorpentoxyd unter ca. 20 mm Druck (WALDEN, *B.* **28**, 1289; Ж. **30**, 506; *C.* **1898** II, 917). — Erstarrt manchmal erst nach längerem Stehen. Täfelchen (aus Chloroform). F: 80°; Kp_{22-23}: 138°. $[\alpha]_D^{ca.\ 18}$: +30,85° (in Essigester; c = 10); $[\alpha]_D^{ca.\ 18}$: +21,12° (in Essigester; c = 20).

b) Anhydrid der inaktiven Chlorbernsteinsäure. *B.* Neben Maleinsäureanhydrid (S. 432) beim Erhitzen von 10 g Fumarsäure (Bd. II, S. 737) mit 30 g Eisessig und 15 g Acetylchlorid im Druckrohr auf dem Wasserbade; man trennt durch Destillation unter vermindertem Druck (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* **254**, 158; vgl. PERKIN, *B.* **15**, 1073). Beim Erhitzen von inaktiver Chlorbernsteinsäure (Bd. II, S. 619) mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad; man destilliert sodann im Vakuum (A., B., *B.* **15**, 642). — Öl, das nach längerem Stehen fest wird. Beginnt bei 38° zu schmelzen und schmilzt völlig bei 40—41°; Kp_{11-12}: 125—126°; Kp_{14-15}: 130—131° (A., B., *B.* **15**, 642). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Maleinsäureanhydrid und Chlorwasserstoff (A., B., *B.* **15**, 642).

[α.α'-Dichlor-bernsteinsäure]-anhydrid $C_4H_2O_3Cl_2$ = ClHC——CHCl / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Man läßt Maleinsäureanhydrid unter Kühlung mit der berechneten Menge einer 10%igen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlichte stehen (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 392). Bei mehrstündigem Stehenlassen von 15 g Maleinsäureanhydrid mit 22 g flüssigem, wasserfreiem Chlor im geschlossenen Rohr unter Kühlung im Sonnenlicht (VAN DER RIET, *A.* **280**, 217). — Schüppchen (aus wasserfreiem Äther). F: 95° (M., T.). Zieht in feuchter Luft Wasser an und geht dabei in die niedrigschmelzende α.α'-Dichlor-bernsteinsäure (Bd. II, S. 619) über (M., T.). — Zerfällt bei der Destillation in Chlorwasserstoff und Chlormaleinsäureanhydrid (v. D. R.).

Brombernsteinsäureanhydrid $C_4H_3O_3Br$ = H_2C——CHBr / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Durch Erhitzen von Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) mit Acetylchlorid im Druckrohr auf dem Wasserbad; man destilliert sodann unter vermindertem Druck (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* **15**, 643). Entsteht auch beim Erhitzen von 10 g Fumarsäure (Bd. II, S. 737) mit 22 g Acetylbromid und 35 g Eisessig auf 100° (A., B., *A.* **254**, 164). — Beginnt bei 26° zu schmelzen und schmilzt

völlig bei 30—31°; bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig und erstarrt auch bei —18° nicht; wird das flüssige Anhydrid mit einem Krystall von Chlorbernsteinsäureanhydrid geimpft, so erstarrt es; Kp_{11}: 137° (A., B., *B.* **15**, 643). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Bromwasserstoff und Maleinsäureanhydrid (A., B., *B.* **15**, 643).

[α-Chlor-α'-brom-bernsteinsäure]-anhydrid $C_4H_2O_3ClBr$ = ClHC——CHBr / OC·O·CO. *B.* Aus Maleinsäureanhydrid und Chlorbrom in Chloroformlösung im Sonnenlichte (WALDEN, *B.* **30**, 2887). — Körnige Krystalle (aus Chloroform). F: 78°. Zieht leicht Wasser an und geht dabei allmählich in die niedrigschmelzende α-Chlor-α'-brom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 622) über.

[α.α'-Dibrom-bernsteinsäure]-anhydrid $C_4H_2O_3Br_2$ = BrHC——CHBr / OC·O·CO. *B.* Beim Erwärmen von Maleinsäureanhydrid mit Brom auf ca. 53° (KIRCHHOFF, *A.* **280**, 207; vgl. KEKULÉ, *A. Spl.* **2**, 87; PICTET, *B.* **13**, 1671). Aus Maleinsäureanhydrid und Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (KI., *A.* **280**, 207) oder im geschlossenen Rohr bei 100° (P., *B.* **13**, 1670). — *Darst.* Man übergießt gepulvertes Maleinsäureanhydrid mit etwas trocknem Chloroform, fügt die berechnete Menge Brom hinzu und setzt das Gemisch unter Wasserkühlung bis zur Entfärbung dem Sonnenlicht aus (MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 292). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch oder bei tagelangem Stehen im geschlossenen Rohr zu Tafeln; zieht begierig Wasser an unter Übergang in die niedrigschmelzende Dibrombernsteinsäure (Bd. II, S. 625) (P.). F: 32° (P.). — Zersetzt sich oberhalb 100° in Bromwasserstoff und Brommaleinsäureanhydrid (P.).

Thiobernsteinsäureanhydrid, Sulfosuccinyl $C_4H_4O_2S$ = H_2C——CH_2 / OC·S·CO oder H_2C——CH_2 / OC·O·CS. *B.* Entsteht durch Destillation eines innigen Gemisches von 1 Tl. Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) mit 1 Tl. Phosphorpentasulfid; man fraktioniert das filtrierte Destillat im Vakuum (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 333). Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) in Schwefelkohlenstoff in eine konzentrierte wäßrige Lösung von überschüssigem Natriumsulfid (AU., *A. ch.* [6] **22**, 332). Beim Ansäuern der wäßr. Lösung von dithiobernsteinsaurem Kalium (Bd. II, S. 627) mit Salzsäure oder Schwefelsäure (WESELSKY, *B.* **2**, 521). — Farblose Blätter. Schmeckt süß; F: 31° (W.). Kp: 225°; Kp_{20}: 130° (AU.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W.). Gibt mit Kupfersulfatlösung sofort Kupfersulfid (W.). — Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam und Behandeln des Reduktionsproduktes mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$(?) vom Schmelzpunkt 175° (AU.). Geht beim Kochen mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Bernsteinsäure über (AU.). Liefert mit Anilin Succinanilid (Bd. XII, S. 296) (ZANETTI, *G.* **19**, 118). Bei 1—2-stdg. Stehenlassen von Thiobernsteinsäureanhydrid mit einer kalten wäßrigen oder alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht Monothiobernsteinsäure-mono-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 273); erhitzt man die wäßr. Lösung mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad, so entsteht das Monophenylhydrazon des Bernsteinsäureanhydrids (?) (S. 410) (AU.). Trägt man 5,5 g Phenylhydrazin in eine Lösung von 2,75 g Thiobernsteinsäureanhydrid in 20 ccm 90%iger Essigsäure ein, so entsteht Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 273) (Z., *G.* **19**, 117).

2. Dioxo-Verbindungen $C_5H_6O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-pyrantetrahydrid, Glutarsäureanhydrid*** $C_5H_6O_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / OC—O—CO. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt worden (VOERMAN, *R.* **23**, 267). — *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Glutarsäure mit äther. Acetylchloridlösung (MARKOWNIKOW, Ж. **9**, 283; *B.* **10**, 1103). Durch Erwärmen von Glutarsäure mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid auf 40° (MOL, *R.* **26**, 381). Bei mehrstündigem Erhitzen von Glutarsäure am Rückflußkühler unter 10 mm Druck (KRAFFT, NOERDLINGER, *B.* **22**, 817; vgl. MA.). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Glutarsäure mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf 110° und darauffolgendes Erhitzen des hierbei entstandenen Produktes mit einem weiteren Mol.-Gew. Glutarsäure (V., *R.* **23**, 267). — Hygroskopische Nadeln (aus Äther). F: 56—57° (MA.; MOL, *R.* **26**, 381), 56,5° (V.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 282—287° (MA.), 286—288° (korr.) (K., N.). Kp_{10}: 150°; Kp_{15}: 158°; Kp_{50}: 189°; Kp_{100}: 211° (K., N.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Äther (MOL, *R.* **26**, 381). Molekulare

Verbrennungswärme: 528,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 419). — Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung in Glutarsäure durch Wasser bei 25°: 0,0743 (min, $\log_{10}$) (HOLLEMAN, VOERMAN, *C.* **1904** I, 787; V., *R.* **23**, 280). Bei der Einw. von 8%igem Wasserstoffsuperoxyd entsteht Glutarsuperoxydsäure (Bd. II, S. 634) (CLOVER, HOUGHTON, *Am.* **32**, 65; STEARNS & Co., D. R. P. 170727; *C.* **1906** II, 79). Läßt man auf Glutarsäureanhydrid in der Kälte absol. Alkohol (MA.) oder absolut-alkoholische Natriumäthylatlösung (MOL, *R.* **26**, 380) einwirken, so entsteht Glutarsäuremonoäthylester bezw. sein Natriumsalz (Bd. II, S. 633). Bei der Reduktion des Glutarsäureanhydrids in äther. Lösung mit Natriumamalgam und Salzsäure (FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1194) oder mit Aluminiumamalgam (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1200) entsteht δ-Oxy-n-valeriansäure (Bd. III, S. 323) bezw. ihr Lacton (S. 235).

2. ***4.5-Dioxo-2-methyl-furantetrahydrid, α-Oxo-γ-methyl-butyrolacton, α-Oxo-γ-valerolacton*** $C_5H_6O_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH_2\\ \,|\qquad\quad |\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcarbonatlösung auf 1.1.1.4-Tetrabrom-pentanon-(2) (Bd. I, S. 678) (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 227). — Flüssigkeit.

α-Phenylhydrazono-γ-chlormethyl-butyrolacton, δ-Chlor-α-phenylhydrazono-γ-valerolacton $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C\text{——}CH_2\\ \qquad\qquad\quad OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die Natriumverbindung des δ-Chlor-γ-valerolacton-α-malonylsäure-äthylesters (Syst. No. 2620) oder auf die Natriumverbindung des δ-Chlor-α-benzoyl-γ-valerolactons (S. 497) in alkoh. Lösung bei 0° (HALLER, MARCH, *C. r.* **137**, 14; *Bl.* [3] **31**, 447). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

α-p-Tolylhydrazono-γ-chlormethyl-butyrolacton, δ-Chlor-α-p-tolylhydrazono-γ-valerolacton $C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C\text{——}CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\quad OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf die Natriumverbindung des δ-Chlor-γ-valerolacton-α-malonylsäure-äthylesters (Syst. No. 2620) oder auf die Natriumverbindung des δ-Chlor-α-benzoyl-γ-valerolactons (S. 497) in alkoh. Lösung bei 0° (H., M., *C. r.* **137**, 14; *Bl.* [3] **31**, 448). — Nadeln. F: 210°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

3. ***2.4-Dioxo-3-methyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-methyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-methyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_5H_6O_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, ***α-Methyl-tetronsäure*** (VON DEMARÇAY, *Bl.* [2] **27**, 484; **33**, 518; *A. ch.* [5] **20**, 437 „Tetrinsäure" genannt). *B.* Durch 5—6-stündiges Erhitzen des Bromierungsproduktes des α-Methyl-acetessigesters im geschlossenen Rohr auf 100° (PAWLOW, *B.* **16**, 486; vgl. D., *A. ch.* [5] **20**, 439; *Bl.* [2] **33**, 518). Bei mehrstündigem Erhitzen von γ-Brom-α-methyl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 681) auf dem Wasserbade (CONRAD, KREICHGAUER, *B.* **29**, 1047). — *Darst.* Man bromiert Methylacetessigester in Chloroform-Lösung, wäscht mit Eiswasser, destilliert das Chloroform ab und erhitzt den Rückstand 2 Stunden auf 120° (WOLFF, *A.* **288**, 16).

Nadeln (aus Essigsäure) oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 189° (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 452; *Bl.* [2] **33**, 521; PAWLOW, *B.* **16**, 486). Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 292° (WOLFF, *A.* **288**, 16). 1 Tl. löst sich bei 13,5° in 65,7 Tln. Wasser (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, ziemlich löslich in kochendem, mit etwas Alkohol versetztem Chloroform, schwer in siedendem Chloroform (D.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser bei 12,7°: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 199. Elektrolyt. Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,2 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *B.* **24**, 2027). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: B.

Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen Kohlendioxyd, Diacetyl, Ameisensäure, Propionsäure und wahrscheinlich Äthylketol (Bd. I, S. 826) (WOLFF, *A.* **288**, 26). α-Methyl-tetronsäure wird von Natriumamalgam oder von Zink in saurer Lösung nicht angegriffen (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 461; *Bl.* [2] **33**, 524). Reagiert mit Brom in trocknem Chloroform nicht; in Gegenwart von etwas Wasser entsteht α-Brom-α-methyl-tetronsäure (S. 414) (Wo., *A.* **288**, 24; vgl. MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* **21**, 2608). Liefert mit festem Natriumnitrit und Eisessig oder mit konz. Salpetersäure α-Nitroso-α-methyl-tetronsäure (S. 414) (Wo., *A.* **288**, 28). Mit Natriumnitrit und Wasser entsteht das Natriumsalz der [α-Oximino-propionyl]-glykolsäure (Bd. III, S. 619); intermediär entsteht dabei eine amorphe Verbindung $C_5H_5O_4N$ (S. 413) (Wo., *A.* **288**, 31). Wird beim mehrtägigen Er-

hitzen mit Wasser oder mit Alkohol auf 150—180° nicht verändert (D.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200—210° entstehen Kohlendioxyd, Propionsäure, Äthylketol und wenig eines Polymeren desselben vom Siedepunkt 170—195° (Wo., *A*. **288**, 19). Verharzt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 150° (D.). Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 150° glatt in Ameisensäure und Propionsäure (D.). Beim Glühen mit Kalk wird neben anderen Produkten Methyläthylketon (Bd. I, S. 666) gebildet (P., Ж. **17** II, 35; *B*. **18** Ref., 182). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Propionsäure, (Glykolsäure und eine sirupförmige Säure (Wo., *A*. **288**, 17). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform β-Chlor-α-methyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-crotonlacton (Tetrinsäurechlorid; S. 253) (FREER, *Am*. **17**, 795; vgl. D.; P., Ж. **17** II, 35; *B*. **18** Ref., 182). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° entsteht das Imid bezw. Amid der α-Methyl-tetronsäure (s. u.) (Mo., COR., *B*. **21**, 2608). Mit Hydroxylamin entsteht eine bei 166° unter Zersetzung schmelzende Verbindung (Wo., *A*. **291**, 229 Anm.). Beim Erhitzen von α-methyl-tetronsaurem Silber mit Methyljodid in benzolischer Lösung entsteht der α-Methyl-tetronsäure-methyläther (Syst. No. 2507) (CONRAD, GAST, *B*. **31**, 2731). Beim Behandeln von α-methyl-tetronsaurem Silber mit Äthyljodid (F., *Am*. **13**, 313) wie auch bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf freie α-Methyltetronsäure (Mo., COR., *B*. **21**, 2604; vgl. WEDEL, *A*. **219**, 114) erhält man α-Methyltetronsäure-äthyläther (Syst. No. 2507). α-Methyl-tetronsäure liefert bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid O-Acetyl-α-methyl-tetronsäure (Syst. No. 2507) (F., *Am*. **13**, 314). Mit Benzoylchlorid entsteht die O-Benzoyl-α-methyl-tetronsäure (Syst. No. 2507) (F., *Am*. **17**, 794). Beim Kochen mit Anilin entsteht das Anil bezw. Anilid der α-Methyltetronsäure (s. u.) (Wo., *A*. **288**, 21). Reagiert mit Phenylhydrazinacetat in wäßriger oder alkoholischer Lösung unter Bildung des Phenylhydrazons der α-Methyl-tetronsäure (S. 414) (F., *Am*. **13**, 311). Durch Einw. von Diazobenzol entsteht [α-Phenylhydrazono-propionyl]-glykolsäure (Bd. XV, S. 339) (Wo., HEROLD, *A*. **312**, 163).

$NH_4C_5H_5O_3$. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle (DEMARÇAY, *A. ch*. [5] **20**, 456). — $NaC_5H_5O_3 + 3H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert das Wasser bei 100° (D.) oder im Vakuum über Schwefelsäure (FREER, *Am*. **13**, 312). — $KC_5H_5O_3$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (D.). — Kupfersalz. *B*. Entsteht beim Fällen des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat in der Hitze (D.). Blaues Pulver. — $AgC_5H_5O_3$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (F., *Am*. **13**, 313; vgl. D.). — $Mg(C_5H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (D.). — $Ca(C_5H_5O_3)_2$. Nadeln. Löslich in 6 Tln. kaltem Wasser, weniger löslich in warmem Wasser (WOLFF, *A*. **288**, 17). — $Ba(C_5H_5O_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (D.). — $Zn(C_5H_5O_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Krusten. Ziemlich löslich in Wasser (D.). — Triäthylaminsalz $2C_5H_6O_3 + C_6H_{15}N$. Krystalle. F: 30—35° (MICHAEL, SMITH, *A*. **363**, 51).

Verbindung $C_5H_5O_4N$ (vielleicht Anhydrid der [α-Oximino-propionyl]-glykolsäure $\begin{array}{c}OC\cdot O\cdot N:C\cdot CH_3\\ H_2C—O—CO\end{array}$). *B*. Beim Schütteln von 5 g α-Methyl-tetronsäure, suspendiert in 10 ccm Wasser, mit einer konz. Lösung von 4,5 g Natriumnitrit (WOLFF, *A*. **288**, 12, 36). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich gegen 70°. Leicht löslich in konz. Säuren. — Wird durch Wasser in [α-Oximino-propionyl]-glykolsäure übergeführt.

α-Methyl-tetronsäure-Derivate, die sich nur von der Enolform $\begin{array}{c}HO\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ ableiten lassen, s. Syst. No. 2507.

β-Imino-α-methyl-butyrolacton bezw. β-Amino-α-methyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-crotonlacton $C_5H_7O_2N = \begin{array}{c}HN:C—CH\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}H_2N\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, **Imid bezw. Amid der α-Methyltetronsäure.** *B*. Durch Erhitzen von α-Methyl-tetronsäure mit alkoh. Ammoniak auf 150° (MOSCHELES, CORNELIUS, *B*. **21**, 2608). — Krystalle (aus Wasser). F: 212°. — Wird beim Kochen mit Salzsäure wieder zu α-Methyl-tetronsäure verseift.

β-Phenylimino-α-methyl-butyrolacton bezw. β-Anilino-α-methyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-crotonlacton $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c}C_6H_5\cdot N:C—CH\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot NH\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, **Anil bezw. Anilid der α-Methyl-tetronsäure.** *B*. Bei kurzem Kochen von 10 Tln. α-Methyl-tetronsäure mit 9 Tln. Anilin (WOLFF, *A*. **288**, 21). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und konz. Salzsäure, schwer in kaltem Wasser und Natronlauge. — Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol entsteht β-Anilino-α-methyl-butyrolacton (Syst. No. 2643). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig β-Phenylnitrosamino-α-methyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-crotonlacton (Syst. No. 2643).

β-Phenylhydrazono-α-methyl-butyrolacton bezw. **β-Phenylhydrazino-α-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton** $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{——}CH\cdot CH_3\\ \quad\quad\quad H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C\text{==}C\cdot CH_3\\ \quad\quad\quad H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, **Phenylhydrazon bezw. Phenylhydrazid der α-Methyl-tetronsäure.** *B.* Beim Behandeln von α-Methyl-tetronsäure oder ihrem Natriumsalz mit Phenylhydrazinacetat in wäßriger oder alkoholischer Lösung (FREER, *Am.* **13**, 311). — Prismen. F: 191—192°. Löslich in heißem verdünntem Alkohol.

α-Brom-α-methyl-tetronsäure $C_5H_5O_3Br$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CBr\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Schütteln von 10 g α-Methyl-tetronsäure, gelöst in 50 g Chloroform, mit 14 g Brom und 4 ccm Wasser (WOLFF, *A.* **288**, 24; vgl. MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* **21**, 2608). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 87—88° (W., *A.* **288**, 25). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Ligroin (W., *A.* **288**, 25). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in Bromwasserstoff, Kohlendioxyd, Diacetyl, α-Methyl-tetronsäure und ein stechend riechendes, bromhaltiges Öl [3-Brom-butanol-(1)-on-(2)?] (W., *A.* **288**, 26). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad unter Zusatz von Brom bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung entsteht 3.3-Dibrom-butanol-(1)-on-(2) (Bd. I, S. 827) (W., SCHWABE, *A.* **291**, 243).

Oxim $C_5H_6O_3NBr$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\text{——}CBr\cdot CH_3\\ \quad\quad H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 2 Tln. gepulverter α-Brom-α-methyl-tetronsäure (s. o.) und 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Wasser (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 250). — Prismen (aus absol. Äther + Ligroin). F: ca. 128°. Löslich in Ammoniak und Soda unter Gelbfärbung. — Zerfällt bei der Einw. von Wasser bei 80—90° in Kohlendioxyd, Diacetyl und bromhaltige Produkte.

α-Nitroso-α-methyl-tetronsäure $C_5H_5O_4N$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}C(NO)\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Arsenik und Salpetersäure) in mit Eisessig übergossene α-Methyl-tetronsäure unter Eiskühlung (WOLFF, *A.* **288**, 28). — Prismen (aus Aceton + Wasser). Schmilzt bei 130—131° unter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder konz. Salzsäure in salpetrige Säure, α-Methyl-tetronsäure und wenig α-Oximino-propionsäure (Bd. III, S. 615). Wird von kalter konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen. Zerfällt mit kaltem konzentriertem Ammoniak in salpetrige Säure, α-Methyl-tetronsäure, α-Oximino-propionsäureamid (Bd. III, S. 620) und Glykolsäure (?). Beim Kochen mit Natriumacetat entsteht [α-Oximino-propionyl]-glykolsäure (Bd. III, S. 619).

4. ***2.5-Dioxo-3-methyl-furantetrahydrid, Methylbernsteinsäureanhydrid, Brenzweinsäureanhydrid*** $C_5H_6O_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$.

a) ***Rechtsdrehende Form*** (enthält wahrscheinlich inaktive Form beigemengt). *B.* Neben anderen Produkten durch Oxydation von l-Menthon (Bd. VII, S. 38) mit $4^0/_0$iger Kaliumpermanganatlösung und darauffolgende Destillation des Reaktionsproduktes (MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 230, 231, 238, 249; *C.* **1903** II, 287). — Schüppchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 67—68°. $[\alpha]_D$: +3,8° (0,1468 g Substanz in 2,3154 g Benzol gelöst). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, schwer in Petroläther. Oberhalb 50° bildet sich mit Alkohol leicht der Brenzweinsäure-monoäthylester (Bd. II, S. 639).

b) ***Inaktive Form.*** *B.* Bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäure (Bd. II, S. 637) auf 200° (MARKOWNIKOW, *A.* **182**, 328). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Brenzweinsäure und 2 Mol.-Gew. Phosphorpentasulfid (BÖTTINGER, *B.* **11**, 1352). Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit Acetylchlorid (PERKIN, *Soc.* **53**, 564; FICHTER, HERBRAND, *B.* **29**, 1193). Beim Schütteln einer Lösung von brenzweinsaurem Natrium mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 482). — Krystalle (aus Chloroform). F: 31,5—32° (P., *Soc.* **53**, 565), 32,5—34,5° (MARK., Ж. **35**, 252; *C.* **1903** II, 288), 36° (F., H.), 37° (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* **85**, 542). Kp: 238—240° (B., SU., SP.), 244° bis 248° (MARK., Ж. **35**, 252), 247,4° (korr.) (P., *Soc.* **53**, 564). Kp_{12}: 150° (MARK., Ж. **35**, 252). D_4^{4}: 1,2458; D_{15}^{15}: 1,2378; D_{25}^{25}: 1,2303; D_{4}^{40}: 1,2122 (P., *Soc.* **53**, 565). $D^{11,4}$: 1,2418; D^{30}: 1,2176 (P., *Soc.* **69**, 1173). Schwer löslich in Wasser (MARK., *A.* **182**, 329). Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* **25** II, 149. Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **53**, 601; **69**, 1237. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Salzsäure in Gegenwart von Äther

(F., H.) oder mit Natrium und absol. Alkohol (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 890) entsteht α-Methylbutyrolacton (S. 237). Durch Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht β-Benzoyl-isobuttersäure (Bd. X, S. 711) (KLOBB, *Bl.* [3] **33**, 511; OPPENHEIM, *B.* **34**, 4228).

Brommethyl-bernsteinsäureanhydrid, Itabrombrenzweinsäureanhydrid $C_5H_5O_3Br = \begin{matrix} H_2C\text{—}CH\cdot CH_2Br \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf Itaconsäureanhydrid (S. 442) in Chloroformlösung (ILSKI, Ж. **37**, 117; *C.* **1905** I, 1312). — F: 55° bis 56°. — Liefert mit feuchtem Silberoxyd Paraconsäure (Syst. No. 2619).

[α.α'-Dibrom-α-methyl-bernsteinsäure]-anhydrid, Citradibrombrenzweinsäureanhydrid $C_5H_4O_3Br_2 = \begin{matrix} BrHC\text{—}CBr\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim mehrtägigen Aufbewahren von Citraconsäureanhydrid (S. 440) mit der berechneten Menge Brom im Sonnenlicht (KEKULÉ, *A. Spl.* **2**, 103; MICHAEL, *J. pr.* [2] **52**, 293). — Dickes Öl. — Liefert beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung Bromcitraconsäureanhydrid (S. 441) (M.). Mit Wasser entsteht Citradibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 642) (M.).

[α-Brom-α-brommethyl-bernsteinsäure]-anhydrid, Itadibrombrenzweinsäureanhydrid $C_5H_4O_3Br_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CBr\cdot CH_2Br \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Itaconsäureanhydrid (S. 442) in Chloroform mit Brom (PETRI, *B.* **14**, 1637). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 50°. — Zerfällt schon bei der Destillation im Vakuum in Bromwasserstoff und das nicht näher beschriebene Bromitaconsäureanhydrid.

5. ***Dimethylmalonsäureanhydrid*** $C_5H_6O_3 = OC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO$ (OC und CO durch —O— verbunden).

Polymere Form $(C_5H_6O_3)_x$ s. bei Dimethylmalonsäuredichlorid, Bd. II, S. 648.

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_8O_3$.

1. ***Adipinsäureanhydrid*** $C_6H_8O_3 = OC\cdot[CH_2]_4\cdot CO$ (OC und CO durch —O— verbunden).

a) Monomere Form. *B.* Bei der Destillation der polymeren Form (s. u.) unter einem Druck von 0,1 mm (HILL, *Am. Soc.* **52** [1930], 4111, 4113; vgl. FARMER, KRACOVSKI, *Soc.* **1927**, 681, 684). — Tafeln. F: 22°; $Kp_{0,1}$: 98—100° (H.).

b) Polymere Form $(C_6H_8O_3)_x$. Zur Molekulargröße vgl. VOERMAN, *R.* **23**, 272; *Bl.* [3] **35**, 665; BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 666; HILL, *Am. Soc.* **52**, 4111. — *B.* Beim Erhitzen des Dinatriumsalzes der Adipinsäure (Bd. II, S. 649) mit Adipinsäuredichlorid (Bd. II, S. 653) auf 170° (ÉTAIX, *A. ch.* [7] **9**, 371). Aus Adipinsäure durch Erhitzen mit viel überschüssigem Acetylchlorid (É.; VOERMAN, *R.* **23**, 269). — Nadeln (aus Benzol). F: 98° (V.), 95° bis 100° (É.).

2. ***2.6-Dioxo-3-methyl-pyrantetrahydrid, α-Methyl-glutarsäureanhydrid*** $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC\text{—}O\text{—}CO \end{matrix}$. *B.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen der α-Methyl-glutarsäure (Bd. II, S. 655) für sich oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (AUWERS, *A.* **292**, 210). — Öl. Kp: 272—275° (AU.). — Wird von Aluminiumamalgam in Äther zu einem α- oder γ-Methyl-δ-valerolacton (S. 237) reduziert (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1205).

3. ***2.6-Dioxo-4-methyl-pyrantetrahydrid, β-Methyl-glutarsäureanhydrid*** $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ OC\text{—}O\text{—}CO \end{matrix}$. *B.* Beim mehrtägigen Erwärmen von Malonsäure mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, neben Crotonsäure (KOMNENOS, *A.* **218**, 150). Bei der Destillation von β-Methyl-glutarsäure (Bd. II, S. 659) mit Essigsäureanhydrid (DARBISHIRE, THORPE, *Soc.* **87**, 1717). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 46° (K.; D., TH.). Kp: 282—284° (K.); Kp_{25}: 180—182° (D., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, kaum löslich in Petroläther und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser unter Bildung von β-Methyl-glutarsäure (K.).

4. ***2.4-Dioxo-3-äthyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-äthyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-äthyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-äthyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_6H_8O_3$ = OC—CH·C_2H_5 / H_2C·O·CO bezw. HO·C═C·C_2H_5 / H_2C·O·CO, ***α-Äthyl-tetronsäure*** (VON DEMARÇAY, *Bl.* [2] **27**, 484; *A. ch.* [5] **20**, 437 „Pentinsäure" genannt). *B.* Beim Behandeln von x-Brom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 694) mit alkoh. Kali (D., *Bl.* [2] **27**, 484; *A. ch.* [5] **20**, 439, 465) oder beim Erhitzen dieses Esters auf 100° (WEDEL, *A.* **219**, 104). — Nadeln (aus heißem Wasser oder durch Sublimation), rhombische (LÜDECKE, *A.* **219**, 107) Tafeln (bei langsamem Krystallisieren aus Wasser oder Äther). F: 126,5° (WE.), 128° (D.). Beträchtlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (WE.), löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in kaltem (D.). Die Lösungen reagieren sauer (WE.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt (WE.). Elektrolyt. Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,7 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *B.* **24**, 2027). — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Barytwasser oder mit konz. Salzsäure (WE.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° unter Bildung von Kohlendioxyd und Äthylchlorid (WE.). Beim längeren Stehenlassen mit alkoholischer Salzsäure bei 50—60° entsteht β-Äthoxy-α-äthyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Syst. No. 2507) (WE.). Liefert mit sehr konzentrierter Kalilauge Ameisensäure und Buttersäure (D.). Bildet mit Brom ein flüssiges, nicht näher beschriebenes Additionsprodukt (D.). Phosphorpentachlorid erzeugt ein Chlorid vom Siedepunkt 189—191° (D.). — $NaC_6H_7O_3 + H_2O$. Hygroskopische Krystalle (WE.). — $KC_6H_7O_3 + {}^1/_2H_2O$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (WE.). — $Mg(C_6H_7O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystallpulver (WE.). — $Ca(C_6H_7O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (WE.). — $Ba(C_6H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (WE.). — $Zn(C_6H_7O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (WE.). — $Mn(C_6H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Blaßrosa Krystalle (WE.).

β-Phenylhydrazono-α-äthyl-butyrolacton bezw. β-Phenylhydrazino-α-äthyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = C_6H_5·NH·N:C—CH·C_2H_5 / H_2C·O·CO bezw. C_6H_5·NH·NH·C═C·C_2H_5 / H_2C·O·CO, **Phenylhydrazon bezw. Phenylhydrazid der α-Äthyltetronsäure.** *B.* Beim Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. α-Äthyl-tetronsäure mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (gelöst in 50%iger Essigsäure) (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* **21**, 2607). — Krystalle (aus Alkohol).

5. ***2.5-Dioxo-3-äthyl-furantetrahydrid, Äthylbernsteinsäureanhydrid*** $C_6H_8O_3$ = H_2C—CH·C_2H_5 / OC·O·CO. *B.* Beim Destillieren von Äthylbernsteinsäure (Bd. II, S. 660) (POLKO, *A.* **242**, 122, 125). — Nicht rein erhalten. Bleibt bei —19° flüssig (P.). Kp: 243° (P.). D^{24}: 1,165 (P.). — Wird durch Wasser in der Kälte langsam, schnell beim Kochen in Äthylbernsteinsäure übergeführt (P.). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther wenig β-Äthyl-butyrolacton (S. 238) (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1204).

6. ***3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-furantetrahydrid, β-Oxo-γ.γ-dimethyl-butyrolacton*** bezw. ***3-Oxy-5-oxo-2.2-dimethyl-furandihydrid, β-Oxy-γ.γ-dimethyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_6H_8O_3$ = H_2C—CO / OC·O·C$(CH_3)_2$ bezw. HC═C·OH / OC·O·C$(CH_3)_2$, ***γ.γ-Dimethyl-tetronsäure.*** *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) und α-Brom-isobuttersäure-bromid (Bd. II, S. 297) (BENARY, *B.* **40**, 1082). — Blätter (aus Benzol). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 142—143°. Ziemlich löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung, mit Natriumnitrit Violettfärbung.

7. ***2.4-Dioxo-3.3-dimethyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α.α-dimethyl-butyrolacton, α.α-Dimethyl-tetronsäure*** $C_6H_8O_3$ = OC—C$(CH_3)_2$ / H_2C·O·CO. *B.* Entsteht aus dem γ-Acetoxy-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 874) bei längerem Aufbewahren (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2729). — Farbloses Öl. Kp: 208—212°. D_{15}^{15}: 1,147. — Wird beim Erwärmen mit konz. Kalilauge oder Barytwasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein öliges, nicht näher beschriebenes Monobromderivat.

Anil $C_{12}H_{13}O_2N$ = C_6H_5·N:C—C$(CH_3)_2$ / H_2C·O·CO. *B.* Durch 15 Minuten langes Erhitzen der α.α-Dimethyl-tetronsäure mit der äquimolekularen Menge Anilin auf 150° (C., G., *B.* **31**, 2729). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 88°. Siedet bei 300—310° unter Verbreitung

eines isonitrilähnlichen Geruchs. — Spaltet leicht Anilin ab, z. B. beim Zufügen von Platinchlorwasserstoffsäure zur alkoholisch-ätherischen Lösung.

Oxim $C_6H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\text{——}C(CH_3)_2\\ \quad\quad\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-tetronsäure und salzsaurem Hydroxylamin beim 24-stdg. Stehenlassen in wäßr. Lösung (C., G., *B.* **31**, 2730). — Krystallinische Masse. F: 134°. Leicht löslich in heißem Wasser, siedendem Benzol sowie in Alkohol und Äther.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{——}C(CH_3)_2\\ \quad\quad\quad\quad\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Schütteln von α.α-Dimethyl-tetronsäure mit einer wäßr. Lösung von Phenylhydrazinacetat (C., G., *B.* **31**, 2731). — Krystallinische Masse. F: 131°. Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther.

8. ***2.5-Dioxo-3.3-dimethyl-furantetrahydrid, [α.α-Dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_6H_8O_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}C(CH_3)_2\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Destillieren der α.α-Dimethylbernsteinsäure (Bd. II, S. 661) (Pinner, *B.* **15**, 582; Barnstein, *A.* **242**, 139; Levy, Engländer, *A.* **242**, 201). — Krystalle (aus Benzol). F: 29° (L., E.). Kp: 219—220° (L., E.), 218° (Ba.). Kp_{22}: 117° (Auwers, *A.* **292**, 185); Kp_{741}: 224° (Au.). Siedet unter 400 mm Überdruck unzersetzt bei 262° (Kerp, *B.* **30**, 613). Schwer löslich in Äther (L., E.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung ein Gemisch von viel β.β-Dimethyl-butyrolacton (S. 240) und wenig α.α-Dimethyl-butyrolacton (S. 239) (Blanc, *C. r.* **141**, 203; *Bl.* [3] **33**, 902; vgl. Blaise, *C. r.* **126**, 1153). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Gemisch von viel α.α-Dimethyl-butyrolacton und wenig β.β-Dimethyl-butyrolacton (Blanc, *Bl.* [3] **33**, 891). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Chloroform entsteht β.β-Dimethyl-acrylsäure (Bd. II, S. 432) (Desfontaines, *C. r.* **134**, 295). Mit Wasser entsteht langsam in der Kälte, schnell beim Kochen α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (Ba.). Beim Sättigen des geschmolzenen Anhydrids mit Ammoniak entsteht α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-imid (Syst. No. 3201) (L., E.). Beim Erwärmen mit der entsprechenden Menge Anilin in Benzol (Tiemann, *B.* **30**, 256) oder Äther (K.) entsteht α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 299). Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin auf 140° entsteht 1-Anilino-2.5-dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin (Syst. No. 3201) (L., E.).

[α′-Brom-α.α-dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid $C_6H_7O_3Br$ = $\begin{array}{l}BrHC\text{——}C(CH_3)_2\\ \ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Destillieren der α′-Brom-α.α-dimethyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 663) im Vakuum (Fichter, Hirsch, *B.* **33**, 3272). — Nadeln. F: 45°. Kp_{12}: 121—123°. — Geht beim Schütteln mit Wasser wieder in die α′-Brom-α.α-dimethyl-bernsteinsäure über.

9. ***2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-furantetrahydrid, [α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_6H_8O_3$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_3\\ \quad\quad OC\cdot O\cdot CO\end{array}$.

a) ***Anhydrid der hochschmelzenden α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure*** $C_6H_8O_3$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_3\\ \quad\quad OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen der hochschmelzenden α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 665) mit Acetylchlorid (Otto, Rössing, *B.* **20**, 2741; Bischoff, Voit, *B.* **22**, 390; Bone, Perkin, *Soc.* **69**, 266). Beim 3-stdg. Kochen der hochschmelzenden α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid (Bo., P.). — Tafeln (aus Äther). F: 38° (O., R.; Bi., V.), 43° (Bo., P.). Leicht löslich in Äther (O., R.). — Geht bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure über (Bo., P.). Liefert bei Einwirkung von Wasser hochschmelzende α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure (O., R.; Bo., P.).

b) ***Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure*** $C_6H_8O_3$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_3\\ \quad\quad OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch längeres Erhitzen sowohl der hochschmelzenden als auch der niedrigschmelzenden α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 665, 667) auf die Schmelzpunktstemperatur (Fittig, *A.* **304**, 177, 178). Bei der Destillation der hochschmelzenden (Bone, Perkin, *Soc.* **69**, 265) oder der niedrigschmelzenden (Zelinsky, *B.* **21**, 3170; vgl. Bo., P.) α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure. Beim Erwärmen der niedrigschmelzenden α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid (Bo., P.) oder mit Acetylchlorid (Bo., P.; Otto, Rössing, *B.* **20**, 2743). Bei längerem Kochen des stereoisomeren Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (Bo., P.). — Täfelchen (aus Äther). F: 87° (Rach, *A.* **234**, 53;

BISCHOFF, RACH, *A.* **234**, 57; Z.). Kp: 234—235° (Z.). — Löst sich langsam in kaltem Wasser, rascher in heißem unter Bildung von niedrigschmelzender α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure (LEUCKART, *B.* **18**, 2346; O., R.; Bo., P., *Soc.* **69**, 257, 267).

c) ***[α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid-Derivat, dessen konfigurative Zugehörigkeit unbestimmt ist.***

[α.α'-Dichlor-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid $C_6H_6O_3Cl_2$ = $CH_3 \cdot ClC$——$CCl \cdot CH_3$ / OC·O·CO. *B.* Beim Aufbewahren von Dimethylmaleinsäureanhydrid (S. 445) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 383). Bei 3-stdg. Erhitzen von α.α'-Dichlor-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 668) mit überschüssigem Acetylchlorid auf 110° (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] **41**, 468). — Krümelige Krystallmasse. Riecht äußerst durchdringend (O., H., *J. pr.* [2] **41**, 468) und greift die Augen an (M., T.). F: 160° (O., H., *J. pr.* [2] **41**, 468), 159—160° (M., T.). Sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (O., H., *J. pr.* [2] **41**, 468). — Sehr hygroskopisch; geht mit Wasser leicht wieder in die α.α'-Dichlor-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure über (O., H., *J. pr.* [2] **41**, 468; M., T.). Liefert mit alkoh. Ammoniak das Ammoniumsalz des α.α'-Dichlor-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure-monoamids (Bd. II, S. 668) (O., H., *J. pr.* [2] **41**, 469). Liefert mit 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Äther oder Benzol 1-Phenyl-3.6-dioxo-4.5-dimethyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.2.3.6) (Syst. No. 3588) (O., H., *J. pr.* [2] **42**, 74).

4. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_3$.

1. ***Pimelinsäureanhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $OC \cdot [CH_2]_5 \cdot CO$ (—O—). Polymere Form $(C_7H_{10}O_3)_x$. Zur Molekulargröße vgl.: VOERMAN, *R.* **23**, 272, 282; *Bl.* [3] **35**, 665; BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 666. — *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Pimelinsäure (Bd. II, S. 670) mit überschüssigem Acetylchlorid (VOERMAN, *R.* **23**, 270) oder Essigsäureanhydrid (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). — Krystalle. F: 55°; sehr schwer löslich in Wasser; ist hygroskopisch (V.). — Liefert bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) (BLANC).

2. ***2.6-Dioxo-3-äthyl-pyrantetrahydrid, [α-Äthyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5$ / OC—O—CO. *B.* Aus α-Äthyl-glutarsäure (Bd. II, S. 676) beim Erhitzen zum Sieden oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (AUWERS, TITHERLEY, *A.* **292**, 214). — Öl. Kp: 275°. — Liefert mit p-Toluidin in Benzol die beiden α-Äthyl-glutarsäure-mono-p-toluidide (Bd. XII, S. 935).

3. ***2.6-Dioxo-4-äthyl-pyrantetrahydrid, [β-Äthyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $H_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2$ / OC——O——CO. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen der β-Äthyl-glutarsäure (Bd. II, S. 676) mit der 2—3-fachen Menge Essigsäureanhydrid (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **1**, 91). — Flüssig. Kp_{12}: 158°. — Liefert beim Behandeln mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Anilin in Benzollösung β-Äthyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 300; vgl. Bd. XVI, S. 1039).

4. ***2.6-Dioxo-3.3-dimethyl-pyrantetrahydrid, [α.α-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ / OC—O—CO. *B.* Aus α.α-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 676) durch Erhitzen mit Acetylchlorid (TIEMANN, *B.* **30**, 254; vgl. BÉHAL, *C. r.* **121**, 216; BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 626) oder mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **73**, 847; **81**, 252). Neben Isocaprolacton (S. 238) beim Erwärmen von α.α-Dimethyl-glutarsäure mit konz. Schwefelsäure (T., *B.* **29**, 3021). — Krystalle. F: 38,5° (Bé.), 38—39° (BLAI., *Bl.* [3] **21**, 627), 38—40° (P., *Soc.* **81**, 252). Kp: ca. 265° (T., *B.* **30**, 255), ca. 270° (Bé.); Kp_{60}: 175—180° (P., *Soc.* **81**, 252); Kp_{25}: 158—160° (BLAI., *Bl.* [3] **21**, 627); Kp_{15}: 150° (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 886). — Läßt sich durch Reduktion mit Natrium in absolutem Alkohol und Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit Schwefelsäure in α.α-Dimethyl-δ-valerolacton (S. 240) überführen (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 897). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Chloroform entstehen Isocaprolacton und Brenzterebinsäure (Bd. II, S. 438) (DESFONTAINES, *C. r.* **134**, 294). Die Einw. von Phosphorpentachlorid führt zur Bildung des Dichlorids der α.α-Dimethyl-glutarsäure (BLAI., *Bl.* [3] **21**, 627). Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Brom und Eintragen des Reaktionsproduktes

in Alkohol erhält man α'-Brom-α.α-dimethyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 677) (P., *Soc.* **81**, 248, 252). Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in das geschmolzene Anhydrid entsteht [α.α-Dimethyl-glutarsäure]-imid (Syst. No. 3201) (BLAI., *Bl.* [3] **21**, 628). Durch Einw. von Ammoniak in absol. Alkohol und darauffolgende Behandlung des entstandenen Monoamids der α.α-Dimethyl-glutarsäure mit alkal. Kaliumhypobromitlösung bildet sich γ-Amino-α.α-dimethyl-buttersäure, die durch Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff in den Äthylester (Bd. IV, S. 459) übergeführt wird (BLAI., *Bl.* [3] **21**, 629). Bei der Einw. der berechneten Menge Anilin in Benzol entsteht α.α-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 300) (BÉ.; T., *B.* **30**, 255; P., *Soc.* **73**, 847).

5. ***2.6-Dioxo-3.4-dimethyl-pyrantetrahydrid, [α.β-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3$ / OC——O——CO. *B.* Durch Behandeln der festen Form der α.β-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 679) mit Acetylchlorid (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 333; THORPE, YOUNG, *Soc.* **83**, 357). Aus der flüssigen Form der α.β-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 678) durch Destillation oder Behandeln mit Essigsäureanhydrid (TH., Y.). — Öl. Kp_{765}: 255° (TH., Y.); Kp: 275—276° (B.). Unlöslich in Sodalösung (TH., Y.). — Gibt beim Kochen mit Wasser die feste Form der α.β-Dimethyl-glutarsäure (B.; TH., Y.). Läßt sich durch Erwärmen mit Phosphorpentabromid und Brom und Eingießen des Reaktionsproduktes in absol. Alkohol in α'-Brom-α.β-dimethyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 679) überführen (DARBISHIRE, TH., *Soc.* **87**, 1720). Liefert mit Anilin in Benzol α.β-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 300) (B.; TH., Y.).

6. ***2.6-Dioxo-3.5-dimethyl-pyrantetrahydrid, [α.α'-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / OC—O—CO.

a) ***Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Dimethyl-glutarsäure.*** *B.* Aus der bei 127—128° schmelzenden α.α'-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 682) durch kurzes Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (AUWERS, KÖBNER, *B.* **24**, 1934; AU., THORPE, *A.* **285**, 331), durch Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Sodalösung (AU., *B.* **31**, 2113) oder durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid (AU., TH., *A.* **285**, 338). Aus der bei 140—141° schmelzenden α.α'-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 681) durch langsame Destillation bei gewöhnlichem Druck oder durch 4—5-stündiges Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° (AU., TH., *A.* **285**, 325, 327). — Krystalle (aus Ligroin, Essigester oder Benzol). Monoklin prismatisch (v. KRAATZ-KOSCHLAU, *A.* **285**, 338; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 483). F: 94—95° (AU., *B.* **31**, 2113). Kp: 272° (AU., TH., *A.* **285**, 338). Schwer löslich in Ligroin (AU., JACKSON, *B.* **23**, 1613; AU., TH., *A.* **285**, 337). — Wird durch Wasser in die bei 127—128° schmelzende α.α'-Dimethyl-glutarsäure übergeführt (AU., KÖ.). Mit Anilin in Benzol entsteht α.α'-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 301) (AU., OSWALD, TH., *A.* **285**, 229, 236; BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1018).

b) ***[α.α'-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid-Derivat, dessen konfigurative Zugehörigkeit unbekannt ist.***

[α.α'-Dibrom-α.α'-dimethyl-glutarsäure]-anhydrid $C_7H_8O_3Br_2$ = $CH_3\cdot BrC\cdot CH_2\cdot CBr\cdot CH_3$ / OC—O—CO. *B.* Aus α.α'-Dibrom-α.α'-dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 683) durch Digerieren mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (AUWERS, KAUFFMANN, *B.* **25**, 3240). Durch vorsichtige Einw. von Brom und rotem Phosphor auf die bei 140—141° schmelzende oder auf die bei 127—128° schmelzende α.α'-Dimethyl-glutarsäure (AU., *A.* **292**, 231), ferner auf das bei ca. 102° schmelzende Gemisch dieser beiden Säuren (AU., JACKSON, *B.* **23**, 1614; AU., KAU., *B.* **25**, 3233; vgl. AU., *A.* **285**, 269; AU., THORPE, *A.* **285**, 331). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95° (AU., KAU.; AU., *A.* **292**, 231). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren (AU., JA.). Schwer löslich in Ligroin (AU., JA.). — Geht beim Liegen an feuchter Luft in α.α'-Dibrom-α.α'-dimethyl-glutarsäure über (AU., KAU.). Liefert beim Aufkochen mit Wasser die bei 197° schmelzende α-Brom-α.γ-dimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) (AU., KAU.). Beim Behandeln mit kalter Natronlauge entsteht die wasserfrei bei 107° schmelzende α-Oxy-α.γ-dimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2624) (AU., JA.; AU., KAU.; vgl. FITTIG, KRAUS, *A.* **353**, 3, 4). Mit Anilin in Benzol entsteht α-Brom-α.γ-dimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäureanilid (Syst. No. 2619) (AU., *A.* **292**, 232).

7. ***2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-pyrantetrahydrid, [β.β-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2$ / OC——O——CO. *B.* Aus β.β-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 684) durch Destillation, durch Behandeln mit Acetylchlorid (AUWERS, *B.* **28**, 1132) oder

durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, GOODWIN, *Soc.* **69**, 1475; P., THORPE, *Soc.* **75**, 54; **79**, 753). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin oder aus Essigsäureanhydrid). F: 123° (LAWRENCE, *Chem. N.* **79**, 125), 124° (AU.; BLANC, *Bl.* [3] **33**, 898), 124—125° (P., G.). Kp_{25}: 181° (P., TH., *Soc.* **75**, 54). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Essigsäureanhydrid (P., G.). — Läßt sich durch Behandlung mit Natrium und absol. Alkohol und Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure in β.β-Dimethyl-δ-valerolacton (S. 241) überführen (B., *Bl.* [3] **33**, 898; *C. r.* **139**, 801). Durch Erhitzen von 13 g [β.β-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid mit 50 g Phosphorpentabromid und 16 g Brom auf dem Wasserbade und Behandeln mit absol. Alkohol werden der Mono- und Diäthylester der α-Brom-β.β-dimethyl-glutarsäure gebildet (P., TH., *Soc.* **75**, 50, 54, 55). Erhitzt man 100 g des Anhydrids mit 300 g Phosphorpentabromid und 225 g Brom auf dem Wasserbade und behandelt mit absol. Alkohol, so erhält man vorwiegend α.α'-Dibrom-β.β-dimethyl-glutarsäure-diäthylester neben α.α-Dibrom-β.β-dimethyl-glutarsäure-monoäthylester (P., TH., *Soc.* **79**, 754, 755). [β.β-Dimethyl-glutarsäure]-anhydrid liefert beim Kochen mit Wasser β.β-Dimethyl-glutarsäure zurück (AU.). Durch Einw. der berechneten Menge Anilin in Benzol bildet sich β.β-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 301) (P., G.).

8. ***2.4-Dioxo-3-propyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-propyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-propyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-propyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, ***α-Propyl-tetronsäure*** (von DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 468 „Hexinsäure" genannt). *B.* Durch Behandeln von α-Propyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 700) mit Brom und Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Reaktionsprodukt, neben anderen Produkten (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 438, 468). — Tafeln (aus Wasser). F: 126° (D.), 126—127° (WALDEN, *B.* **24**, 2029). Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther in der Kälte (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,4\times10^{-4}$ (W.). Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: W. — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und n-Valeriansäure (D.).

9. ***2.5-Dioxo-3-propyl-furantetrahydrid, Propylbernsteinsäureanhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von α-Propyl-α-carboxy-bernsteinsäure (Bd. II, S. 826) auf 180—200° und Behandeln des aus Propylbernsteinsäure und ihrem Anhydrid bestehenden Reaktionsproduktes mit siedendem Essigsäureanhydrid (LOCQUIN, *Bl.* [4] **5**, 1072). Neben Essigsäure und Propionsäure bei der Oxydation des β-Propyl-γ-propyliden-butyrolactons (S. 261) in Chloroform mit Ozon (BOUVEAULT, LOCQUIN, *A. ch.* [8] **19**, 199; *Bl.* [4] **5**, 1137). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{30}: 145—155° (B., L.). — Geht an feuchter Luft langsam, rasch beim Kochen mit Wasser in Propylbernsteinsäure über (L.).

10. ***2.4-Dioxo-3-isopropyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-isopropyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-isopropyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-isopropyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CH(CH_3)_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}C\cdot CH(CH_3)_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{array}$, ***α-Isopropyl-tetronsäure*** (von DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 469 „Isohexinsäure" genannt). *B.* Durch Behandeln von α-Isopropyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 702) mit Brom und Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Reaktionsprodukt, neben anderen Produkten (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] **20**, 438, 469). — Krystalle (aus Äther). F: 124°. Färbt Eisenchloridlösung rotviolett. — Zerfällt leicht in Ameisensäure und Isovaleriansäure. — $Ba(C_7H_9O_3)_2+8H_2O$. Tafeln.

11. ***2.5-Dioxo-3-isopropyl-furantetrahydrid, Isopropylbernsteinsäureanhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH\cdot CH(CH_3)_2\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$.

a) Aktives Isopropylbernsteinsäureanhydrid. Das von SEMMLER, *B.* **36**, 1751, beschriebene Isopropylbernsteinsäureanhydrid dürfte im wesentlichen aus inaktivem Anhydrid bestanden haben (vgl. hierzu HENRY, PAGET, *Soc.* **1928**, 70 und v. BRAUN, REINHARDT, *B.* **62** [1929], 2585).

b) Inaktives Isopropylbernsteinsäureanhydrid. *B.* Durch Destillieren der inaktiven Isopropylbernsteinsäure (Bd. II, S. 680) (KACHLER, *A.* **169**, 172). — Farbloses Öl. Kp_{45}: 164° (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 23); Kp: 245—250° (K.), 255° (CROSSLEY, *Soc.* **81**, 682). — Liefert mit Alkalien Isopropylbernsteinsäure zurück (K.; C., P.). Durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol und Ansäuern des Reaktionsproduktes wird ein Gemisch

von α-Isopropyl-butyrolacton mit β-Isopropyl-butyrolacton erhalten, das durch Erhitzen mit Kaliumcyanid und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge α-Isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 698) und β-Isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 703) liefert (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 903). Isopropylbernsteinsäureanhydrid gibt mit Anilin in Benzol das Monoanilid der Isopropylbernsteinsäure (Bd. XII, S. 301) (BENTLEY, P., THORPE, *Soc.* **69**, 274; C.).

12. ***5.4[1]-Dioxo-2-methyl-4-äthyl-furantetrahydrid, γ-Methyl-α-acetyl-butyrolacton, α-Acetyl-γ-valerolacton*** $C_7H_{10}O_3 = \frac{CH_3\cdot CO\cdot HC\text{——}CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3}$.

γ-Chlormethyl-α-acetyl-butyrolacton, δ-Chlor-α-acetyl-γ-valerolacton $C_7H_9O_3Cl = \frac{CH_3\cdot CO\cdot HC\text{——}CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl}$. *B.* Man läßt Epichlorhydrin (S. 6) in Alkohol auf eine alkoh. Lösung von Natriumacetessigester unter Kühlung einwirken, verdampft die Lösung im Vakuum und zersetzt den Rückstand mit verd. Schwefelsäure (W. TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1972, 1980). — Öl. Kp_{12}: 163° (W. T., L.). — Durch Erwärmen mit wäßr. Kaliumcarbonatlösung bildet sich Methyl-[γ.δ-dioxy-butyl]-keton (Bd. I, S. 849) (W. T., L.). Durch Einw. von Hydrazinhydrat entsteht 3-Methyl-4-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-pyrazolon-(5) $\frac{CH_3\cdot C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl}{N\cdot NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3635) (W. T., L.). Beim Sättigen der alkoh. Lösung mit trocknem Chlorwasserstoff erhält man 2-Methyl-5-chlormethyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2573) (HALLER, MARCH, *C. r.* **137**, 12; *Bl.* [3] **31**, 445).

13. ***2.5-Dioxo-3-methyl-3-äthyl-furantetrahydrid, [α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3 = \frac{H_2C\text{——}C(CH_3)\cdot C_2H_5}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Beim Erhitzen der α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 685) über ihren Schmelzpunkt (HELL, *B.* **24**, 1393; AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 170). — Kp_{765}: 239—245° (AU., F.). Schwer löslich in kaltem Wasser (HELL). — Geht schon beim Stehen an feuchter Luft in α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure über (HELL).

14. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-äthyl-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_7H_{10}O_3 = \frac{C_2H_5\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_3}{OC\cdot O\cdot CO}$.

a) Anhydrid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure. *B.* Beim Behandeln der hochschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 679) mit Acetylchlorid in der Wärme (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 162). — Öl. Kp: 245°. — Wird durch Kochen mit Wasser in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt. Liefert mit Anilin in Benzol das Monoanilid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 300).

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure. *B.* Beim Behandeln der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 680) mit Acetylchlorid in der Wärme (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 162). Entsteht im Gemisch mit einer Spur des Anhydrids der hochschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure bei 3-stdg. Sieden der hochschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (AU., F; vgl. BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Ж. **21**, 387; BISCHOFF, MINTZ, *B.* **23**, 656; BISCH., *B.* **24**, 1067, 1068). — Öl. Kp: 245° (AU., F.; vgl. BISCH., *B.* **24**, 1068). — Wird durch Kochen mit Wasser in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt (AU., F.). Beim Erhitzen mit Brom in Chloroform im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Methyl-äthyl-maleinsäureanhydrid (S. 449) (BISCH., *B.* **23**, 3422). Liefert mit Anilin in Benzol die beiden Monoanilide der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 300) (AU., F.).

15. ***2.5-Dioxo-3.3.4-trimethyl-furantetrahydrid, Trimethylbernsteinsäureanhydrid*** $C_7H_{10}O_3 = \frac{CH_3\cdot HC\text{——}C(CH_3)_2}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Aus Trimethylbernsteinsäure (Bd. II, S. 690) durch Destillation unter Atmosphärendruck (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* **85**, 551; AUWERS, OSWALD, *A.* **285**, 306) oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (BONE, PERKIN, *Soc.* **67**, 428) oder Acetylchlorid (BREDT, *A.* **292**, 116). Durch Erhitzen der bei der Oxydation von Camphersäure mit Kaliumpermanganat entstehenden Säure $C_8H_{12}O_6$ („Balbianos Säure"; Syst. No. 2593) auf 170—220° (MAHLA, TIEMANN, *B.* **28**, 2161). — Farblose Krystalle. F: 38,5° (BO., PE.; vgl. AU., *A.* **292**, 142, 152), 33° (BO., SU., SP.). Kp_{746}: 227° (AU., O.); Kp_{15}: 106—107° (AU., *B.* **28**, 265; AU., O.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte außer in Wasser und Ligroin (AU., O.). — Liefert beim Kochen mit Wasser Trimethylbernsteinsäure zurück (AU., O.; AU., *A.* **292**, 175).

[Brom-trimethylbernsteinsäure]-anhydrid $C_7H_9O_3Br$ = $\begin{array}{c}CH_3\cdot BrC——C(CH_3)_2\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von Trimethylbernsteinsäure mit Brom im Einschlußrohr auf 120—130° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **81**, 51, 54). — Krystalle (aus Benzol). F: 197—198°; unlöslich in kaltem Wasser und verdünnter kalter Natriumcarbonatlösung (Bo., SP.). — Gibt beim Behandeln mit heißem Wasser Bromwasserstoff ab (Bo., SP.). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Einschlußrohr auf 160° oder mit alkoh. Natriumäthylatlösung Bromtrimethylbernsteinsäure-monoäthylester (Bd. II, S. 691) (Bo., SP.). Wird durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge in Oxy-trimethyl-bernsteinsäure (Bd. III, S. 457) übergeführt (Bo., HENSTOCK, *Soc.* **83**, 1387). Läßt sich durch Erhitzen mit Diäthylanilin auf höchstens 120° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer Kalilauge in α.α-Dimethyl-α'-methylenbernsteinsäure (Bd. II, S. 788) überführen (Bo., SP.; Bo., H.).

16. ***Diäthylmalonsäureanhydrid*** $C_7H_{10}O_3$ = $OC\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO$ (über O verbunden). Polymere Formen $(C_7H_{10}O_3)_x$ und $(C_7H_{10}O_3)_4$(?) s. bei Diäthylmalonylchlorid, Bd. II, S. 687.

5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_3$.

1. ***Korksäureanhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $OC\cdot[CH_2]_6\cdot CO$ (über O verbunden). Polymere Form $(C_8H_{12}O_3)_x$. Zur Molekulargröße vgl.: VOERMAN, *R.* **23**, 272, 282; *Bl.* [3] **35**, 665; BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 666. — *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Korksäure (Bd. II, S. 691) mit überschüssigem Acetylchlorid (ANDERLINI, *G.* **24** I, 475; ÉTAIX, *A. ch.* [7] **9**, 387; VOERMAN, *R.* **23**, 271) oder Essigsäureanhydrid (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). Aus korksaurem Natrium und Suberylchlorid (Bd. II, S. 694) bei 160—180° (É.). — Nadeln (aus Benzol). F: 62—63° (A.), 63° (V.), 65—66° (É.). Löslich in Benzol (A.), sehr schwer löslich in Wasser (V.). Ist hygroskopisch (V.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht Korksäure (A.). Durch langsame Destillation unter gewöhnlichem Druck bildet sich Suberon (Bd. VII, S. 13) (BLANC).

2. ***[α.α-Dimethyl-adipinsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{array}{c}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ OC——O——CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen der α.α-Dimethyl-adipinsäure (Bd. II, S. 696) mit überschüssigem Acetylchlorid (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 893) oder Essigsäureanhydrid (B., *C. r.* **142**, 1085; **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). — Sirup. — Bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 20) (B., *C. r.* **142**, 1085; **144**, 1358; *Bl.* [4] **3**, 779, 781). Liefert mit Anilin in Benzol α.α-Dimethyl-adipinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 302) (B., *Bl.* [3] **33**, 893).

3. ***[β.β-Dimethyl-adipinsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{array}{c}H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ OC———O———CO\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen der β.β-Dimethyl-adipinsäure (Bd. II, S. 700) mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 899). — Farbloser Sirup. — Gibt bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 20) (B., *Bl.* [4] **3**, 779, 783).

4. ***2.6-Dioxo-3-isopropyl-pyrantetrahydrid, [α-Isopropyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{array}{c}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2\\ OC—O—CO\end{array}$.

a) Anhydrid der inaktiven α-Isopropyl-glutarsäure[1]. *B.* Beim Kochen von α-Isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 698) mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **69**, 1496; HEINKE, P., *Soc.* **69**, 1507). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—54°; Kp_{100}: 217—222° (H., P.). Schwer löslich (P.). — Gibt beim Kochen mit Wasser die inaktive α-Isopropylglutarsäure (P.; H., P.). Gibt mit Anilin in Benzol das Monoanilid (F: 158—159°) der α-Isopropyl-glutarsäure (Bd. XII, S. 302) (P.).

b) Anhydrid der α-Isopropyl-glutarsäure aus Isocampher[1]. *B.* Bei 1-stdg. Kochen der α-Isopropyl-glutarsäure aus Isocampher (Bd. II, S. 698) mit überschüssigem

[1]) Da nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] die optische Inaktivität der aus Isocampher (aktives 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(1); vgl. WALLACH, *A.* **392** [1912], 69; RIMINI, *C.* **1914** I, 1654) entstehenden α-Isopropyl-glutarsäure festgestellt

Acetylchlorid (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 43; RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 161). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 53°, bei schnellem Erhitzen bei ca. 60° (A., R., *G.* **26** II, 519). — Gibt mit Anilin in Benzol das Monoanilid (F: 160°) der zugehörigen α-Isopropyl-glutarsäure (Bd. XII, S. 302) (A., R.).

5. ***2.6-Dioxo-4-isopropyl-pyrantetrahydrid, [β-Isopropyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\underset{OC\text{———}O\text{——}CO}{H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}$. *B.* Durch Erhitzen von β-Isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 703) mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* **77**, 944; vgl. NOYES, DOUGHTY, *Am. Soc.* **27**, 238; *B.* **38**, 948). — Flüssig. Kp_{30}: 171° (H., TH., *P. Ch. S.* No. 208; H., TH., U.). — Durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol und Ansäuern des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure entsteht β-Isopropyl-δ-valerolacton (S. 243) (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 294). Mit Anilin in Benzol bildet sich β-Isopropyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 303) (H., TH., U.).

6. ***2.6-Dioxo-3.3.4-trimethyl-pyrantetrahydrid, [α.α.β-Trimethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\underset{OC\text{——}O\text{——}CO}{H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Durch längeres Erhitzen der α.α.β-Trimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 704) und darauffolgende Destillation (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1188). — Prismen (aus Petroläther). F: 39°. — Löst sich in kochendem Wasser unter Rückbildung der α.α.β-Trimethyl-glutarsäure. Gibt mit Anilin in Benzollösung α.α.β-Trimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 303).

7. ***2.6-Dioxo-3.3.5-trimethyl-pyrantetrahydrid, [α.α.α'-Trimethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\underset{OC\text{—}O\text{—}CO}{CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Aus α.α.α'-Trimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 704) durch längeres Kochen oder durch Behandeln mit Acetylchlorid (AUWERS, V. MEYER, *B.* **23**, 301, 305) oder mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Sodalösung (AU., *B.* **31**, 2113). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95—96°; Kp: 262° (AU., V. M.). — Geht durch Digestion mit Wasser oder Sodalösung in α.α.α'-Trimethyl-glutarsäure über (AU., V. M.). Gibt mit Anilin in Benzollösung α.α.α'-Trimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 303) (AU., *A.* **292**, 224).

[α'-Brom-α.α.α'-trimethyl-glutarsäure]-anhydrid $C_8H_{11}O_3Br$ = $\underset{OC\text{—}O\text{—}CO}{CH_3\cdot BrC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Einw. von 16 g Brom auf ein Gemisch von 6 g α.α.α'-Trimethyl-glutarsäure und 0,8 g rotem Phosphor (AUWERS, V. MEYER, *B.* **23**, 306). — Nadeln (aus Ligroin). F: 114°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Durch Behandeln mit eiskalter Kalilauge und Ansäuern des Reaktionsproduktes erhält man α.α.γ-Trimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619).

8. ***2.6-Dioxo-3.4.4-trimethyl-pyrantetrahydrid, [α.β.β-Trimethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\underset{OC\text{——}O\text{——}CO}{H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Durch kurzes Digerieren der α.β.β-Trimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 705) mit überschüssigem Acetylchlorid (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 63, 65; vgl. BALBIANO, *B.* **28**, 1507). — Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 82° (P., TH., *Soc.* **75**, 63, 65), 80—81° (B., *B.* **28**, 1507). Fast unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung (P., TH., *Soc.* **75**, 65). — Gibt mit Anilin in Benzol (P., TH., *Soc.* **71**, 1177 Anm.; **75**, 63, 65) oder bei kurzem Erhitzen (B., *G.* **29** II, 524) α.β.β-Trimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 303).

[α-Brom-α.β.β-trimethyl-glutarsäure]-anhydrid $C_8H_{11}O_3Br$ = $\underset{OC\text{——}O\text{——}CO}{H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CBr\cdot CH_3}$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 10 g [α.β.β-Trimethyl-glutarsäure]-anhydrid mit 3,5 ccm Brom im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **8** I, 425; *G.* **29** II, 540). — Nadeln. Erweicht bei 178° und schmilzt bei 186—188°; sehr leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther (B.). — Durch Erhitzen mit absol. Alkohol am Rückflußkühler entsteht neben einem Gemisch von Äthylestern β.β.γ-Trimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) (B.; vgl. CHANDRASENA, INGOLD, THORPE, *Soc.* **121**, [1922], 1551; PANDYA, THORPE, *Soc.* **123** [1923], 2862; ROTHSTEIN, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **127** [1925], 1074, 1075).

---

ist (vgl. WALLACH, *A.* **379** [1911], 220), sind die unter a und b aufgeführten Anhydride zu identifizieren.

9. ***2.4-Dioxo-3-isobutyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-isobutyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-isobutyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-isobutyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{matrix} OC\text{—}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\text{=}C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$; ***α-Isobutyl-tetronsäure*** (von DEMARÇAY, *C. r.* **86**, 1085, 1135; *Bl.* [2] **31**, 512; *A. ch.* [5] **20**, 472 „Heptinsäure", von WALDEN, *B.* **24**, 2029 „Isoheptinsäure" genannt). *B.* Durch Behandeln von α-Isobutyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 707) mit Brom und Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Reaktionsprodukt, neben anderen Produkten (DEMARÇAY, *C. r.* **86**, 1085, 1135; *Bl.* [2] **31**, 512; *A. ch.* [5] **20**, 438, 471). — Nadeln (aus Wasser). F: 149—151° (WALDEN, *B.* **24**, 2029), 151° (D.). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,3\times10^{-5}$ (W.). Färbt Eisenchloridlösung rotviolett (D.). — Wird durch Kali in Ameisensäure und Isocapronsäure zerlegt (D.). — $Ba(C_8H_{11}O_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol (D.).

10. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-isopropyl-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot HC\text{—}CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

a) Anhydrid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. *B.* Durch Kochen der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 706) mit Essigsäureanhydrid (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 280). — Nadeln (aus Benzin). F: 46°. Kp_{30}: 140—145°. — Wandelt sich bei kurzem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in das Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure um. Bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit Wasser entsteht die hochschmelzende α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. Gibt mit Anilin in Benzol sofort das Monoanilid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 303).

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. *B.* Durch Erhitzen der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 706) mit Essigsäureanhydrid (B., P., TH., *Soc.* **69**, 281). Durch kurzes Erhitzen des Anhydrids der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure unter gewöhnlichem Druck (B., P., TH.). — Farbloses Öl. Kp_{25}: 138—140°. — Beim $^1/_2$-stdg. Kochen mit Wasser entsteht die niedrigschmelzende α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. Mit Anilin in Benzol bildet sich das Monoanilid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 303).

11. ***2.4-Dioxo-3.3-diäthyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α.α-diäthyl-butyrolacton, α.α-Diäthyl-tetronsäure*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{matrix} OC\text{—}C(C_2H_5)_2 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Äthylacetat bei sehr langem Aufbewahren von γ-Acetoxy-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 875) (CONRAD, GAST, *B.* **31**, 2954). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 219—225°.

12. ***2.5-Dioxo-3.4-diäthyl-furantetrahydrid, [α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

a) ***Anhydrid der hochschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure.*** *B.* Aus der hochschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 702) beim Behandeln mit Acetylchlorid (BISCHOFF, *B.* **21**, 2102; AUWERS, *A.* **309**, 320). — Der Siedepunkt ist dem des isomeren Anhydrids (s. u.) sehr naheliegend (BISCHOFF, *B.* **24**, 1068). — Liefert beim Behandeln mit Anilin in Benzol das Monoanilid der hochschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 302) (AU., SCHLEICHER, *A.* **309**, 338).

b) ***Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure.*** *B.* Aus der niedrigschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 702) beim Behandeln mit Acetylchlorid (BISCHOFF, *B.* **21**, 2102; AUWERS, *A.* **309**, 320). Aus der hochschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure durch längeres Erhitzen auf 200—220° (BI., *B.* **21**, 2103; vgl. BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Ж. **21**, 378). Aus der niedrigschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure beim Erhitzen (BY., Z.). — Kp_{760}: 245—246° (BI., *B.* **21**, 2103; vgl. BI., *B.* **24**, 1068). — Beim Erhitzen mit Brom in Chloroform im geschlossenen Rohr auf 90—100° entsteht Xeronsäureanhydrid (S. 451) (BI., *B.* **23**, 3423). Liefert beim Behandeln mit Anilin in Benzol das Monoanilid der niedrigschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 303) (AU., SCHLEICHER, *A.* **309**, 338).

c) ***[α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure]-anhydrid-Derivat, dessen konfigurative Zugehörigkeit unbestimmt ist.***

[α.α′ - Dichlor - α.α′ - diäthyl - bernsteinsäure] - anhydrid $C_8H_{10}O_3Cl_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot ClC\text{——}CCl\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf Xeronsäureanhydrid (S. 451) im Sonnenlicht (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 340). — Flüssig. — Geht durch Eindampfen der wäßr. Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur in α.α′-Dichlor-α.α′-diäthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 703) über.

13. ***2.5-Dioxo-3.3.4.4-tetramethyl-furantetrahydrid, Tetramethylbernsteinsäureanhydrid*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Tetramethylbernsteinsäure (Bd. II, S. 706) durch Destillation (AUWERS, V. MEYER, *B.* **23**, 300, 304; BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* **85**, 554), durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° oder durch Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade (AU., V. M.; vgl. AU., *A.* **292**, 175). — Nadeln (aus Ligroin). F: 147° (AU., V. M.; Bo., SU., SP.). Kp: 230,5° (korr.); sublimierbar; riecht campherartig; äußerst leicht flüchtig; kaum löslich in Wasser, Ligroin und Sodalösung in der Kälte, sehr leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (AU., V. M.). — Beim Kochen mit Wasser tritt langsam Rückbildung zu Tetramethylbernsteinsäure ein (AU.). Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Tetramethylbernsteinsäure-imid (Syst. No. 3201) (AU., GARDNER, *B.* **23**, 3623). Mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung entsteht das Natriumsalz des Tetramethylbernsteinsäure-monomethylesters (Bd. II, S. 707) (AU.).

6. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_3$.

1. ***Azelainsäureanhydrid*** $C_9H_{14}O_3$ = $OC\cdot[CH_2]_7\cdot CO$ (über O verbunden). Polymere Form $(C_9H_{14}O_3)_x$. Zur Molekulargröße vgl.: VOERMAN, *R.* **23**, 272, 282; *Bl.* [3] **35**, 665; BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 666. — *B.* Durch längeres Erhitzen von Azelainsäure (Bd. II, S. 707) mit überschüssigem Acetylchlorid (ANDERLINI, *G.* **24** I, 476; ÉTAIX, *A. ch.* [7] **9**, 398; VOERMAN, *R.* **23**, 271). Aus azelainsaurem Natrium und Azelainsäuredichlorid bei 160—170° (É.). — Nadeln (aus Benzol). F: 52—53° (A.), 55° (V.), 56—57° (É.). Löslich in kaltem Benzol und Äther (A.), sehr schwer löslich in Wasser (V.), unlöslich in Petroläther (A.). Ist hygroskopisch (V.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht Azelainsäure (A.). Bei Einw. von Ammoniak in Benzollösung erhält man Azelainsäuremonoamid und Azelainsäurediamid (Bd. II, S. 709) (É.).

2. ***[α.α.α′-Trimethyl-adipinsäure]-anhydrid*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ OC\text{——}O\text{——}CO \end{matrix}$.

a) Anhydrid der inaktiven α.α.α′-Trimethyl-adipinsäure. *B.* Aus inaktiver α.α.α′-Trimethyl-adipinsäure (Bd. II, S. 715) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; **145**, 682; *Bl.* [4] **3**, 779). — Gibt bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck inaktives 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 26) (B., *C. r.* **144**, 1357, 1358; **145**, 683; *Bl.* [4] **3**, 290, 782).

b) Anhydrid der α.α.α′-Trimethyl-adipinsäure aus Pulegon. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man rechtsdrehendes Pulenon (Bd. VII, S. 30) mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung oxydiert, die von der entstandenen α.α.α′-Trimethyl-adipinsäure abfiltrierte Oxydationslauge mit Äther extrahiert und den Rückstand der äther. Lösung im Vakuum destilliert (WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 92). — Geht beim Kochen mit Wasser zum Teil in die entsprechende α.α.α′-Trimethyl-adipinsäure über. Liefert in äther. Lösung mit Anilin ein bei 176—178° schmelzendes Monoanilid.

3. ***2.6-Dioxo-3-methyl-4-isopropyl-pyrantetrahydrid, [α-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix} H_3C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC\text{———}O\text{———}CO \end{matrix}$, Anhydrid der hochschmelzenden α-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure. *B.* Aus der hochschmelzenden α-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 716) durch Kochen mit Acetylchlorid (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* **77**, 946) oder Behandeln mit Essigsäureanhydrid (H., TH., U., *Chem. N.* **81**, 261). Aus der niedrigschmelzenden α-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 716) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150° (H., TH., U.). — Platten (aus Petroläther). F: 44°. Unlöslich in Natriumcarbonatlösung. — Gibt beim Kochen mit Wasser die hochschmelzende α-Methyl-β-isopropyl-glutarsäure.

4. ***2.6-Dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-pyrantetrahydrid, [α.α.α'.α'-Tetramethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ OC—O—CO\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf α.α.α'.α'-Tetramethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 717) (Michailenko, Jaworski, Ж. **32**, 331; *C.* **1900** II, 529). — Nadeln (aus Äther). F: 86—87°. — Gibt mit p-Toluidin α.α.α'.α'-Tetramethyl-glutarsäure-mono-p-toluidid (Bd. XII, S. 937).

5. ***2.6-Dioxo-3.4.4.5-tetramethyl-pyrantetrahydrid, [α.β.β.α'-Tetramethyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3\\ OC—O—CO\end{matrix}$, Anhydrid der hochschmelzenden α.β.β.α'-Tetramethyl-glutarsäure. *B.* Durch Kochen der hochschmelzenden α.β.β.α'-Tetramethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 717) mit Acetylchlorid (Thorpe, Young, *Soc.* **77**, 941; *Chem. N.* **81**, 261). Durch Erhitzen der niedrigschmelzenden α.β.β.α'-Tetramethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 717) mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150° (Th., Y.). — Öl. Kp_{30}: 155—158°. — Gibt beim Kochen mit Wasser die hochschmelzende α.β.β.α'-Tetramethyl-glutarsäure.

6. ***2.4-Dioxo-3-isoamyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-isoamyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-isoamyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-isoamyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_9H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}OC—CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C{=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\ H_2C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$, ***α-Isoamyl-tetronsäure*** (von Walden, *B.* **24**, 2029 „Isooctinsäure" genannt). *B.* Durch Einw. von Brom auf α-Isoamyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 715) und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (Walden, *B.* **24**, 2029 Anm.). — F: 128—129°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,7\times10^{-5}$.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_3$.

1. ***Sebacinsäureanhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}OC\cdot[CH_2]_8\cdot CO\\ —O—\end{matrix}$. Polymere Form $(C_{10}H_{16}O_3)_x$. Zur Molekulargröße vgl.: Voerman, *R.* **23**, 272, 282; *Bl.* [3] **35**, 665; Blaise, *Bl.* [3] **35**, 666. — *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Sebacinsäure (Bd. II, S. 718) mit überschüssigem Acetylchlorid (Anderlini, *G.* **24** I, 477; Voerman, *R.* **23**, 272). Durch Erhitzen von sebacinsaurem Natrium mit Sebacylchlorid (Bd. II, S. 719) auf 200° (Auger, *A. ch.* [6] **22**, 362). — Krystalle (aus Benzol). F: 74,5° (V.), 78° (Au.), 78—79° (An.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther (An.), sehr schwer in Wasser (V.), unlöslich in Petroläther (An.). Ist hygroskopisch (V.). — Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Sebacinsäure über (Au.).

2. ***[α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\\ OC—O—CO\end{matrix}$. Vgl. hierzu die Bemerkung bei α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure, Bd. II, S. 724, No. 20.

a) Anhydrid der aktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. *B.* Durch Erhitzen der aktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. II, S. 725) mit Essigsäureanhydrid (Martine, *C. r.* **134**, 1438; *A. ch.* [8] **3**, 93; vgl. Blanc, *C. r.* **141**, 1032; *Bl.* [3] **33**, 905; Bouveault, Locquin, *Bl.* [4] **3**, 434). — Dickliches Öl. — Zersetzt sich gegen 180—185° unter Kohlensäureabspaltung und Bildung von 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 31) (M.). Bildet bei der Einw. von Wasser oder Alkalilauge in der Kälte langsam, in der Wärme sehr rasch die aktive α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure zurück (M.).

b) Anhydrid der inaktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. *B.* Aus der inaktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. II, S. 725) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Blanc, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779; Bouveault, Locquin, *Bl.* [4] **3**, 448). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck inakt. 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 31) (Bl.; Bou., L.).

c) Anhydrid der α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure von Crossley, Perkin, Dihydrocamphersäureanhydrid. *B.* Aus Dihydrocamphersäure (Bd. II, S. 725) durch

Behandeln mit kaltem Acetylchlorid oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 24, 26). — Gummiartige Masse. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung und Bildung von Dihydrocamphoketon (Bd. VII, S. 31). Wird von kochendem Wasser nur langsam angegriffen; die Lösung in kochender Kalilauge bildet beim Ansäuern die Dihydrocamphersäure zurück.

3. ***2.6-Dioxo-3-methyl-5-isobutyl-pyrantetrahydrid, [α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ / OC—O—CO.

a) Anhydrid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure. *B.* Aus der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure (Bd. II, S. 723) durch Destillation oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° (LAWRENCE, *Chem. N.* **82**, 44). — Öl. Kp_{50}: 196°. — Gibt mit Anilin das Monoanilid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure (Bd. XII, S. 304).

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure. Öl. Kp_{22}: 178° (LAWRENCE, *Chem. N.* **82**, 44). — Gibt mit Anilin das Monoanilid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure (Bd. XII, S. 304).

4. ***2.5-Dioxo-3-n-hexyl-furantetrahydrid, n-Hexyl-bernsteinsäure-anhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = H_2C——$CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ / OC·O·CO. *B.* Durch Kochen der n-Hexyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 721) mit Acetylchlorid (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1470). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 57°. — Liefert mit Anilin in Benzol n-Hexyl-bernsteinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 304).

5. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-isoamyl-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC$——$CH\cdot CH_3$ / OC·O·CO.

a) Anhydrid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die hochschmelzende α-Methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 724) (LAWRENCE, *Chem. N.* **80**, 10). — Kp_{22}: 170°.

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die niedrigschmelzende α-Methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 724) (L., *Chem. N.* **80**, 10). Durch Erhitzen der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 210° (L., *Chem. N.* **82**, 44). — Öl. Kp_{50}: 187° (L., *Chem. N.* **80**, 10). — Wird durch längeres Erhitzen mit Brom in Chloroform im geschlossenen Rohr in Methyl-isoamyl-maleinsäureanhydrid (S. 454) übergeführt (L., *Chem. N.* **80**, 10). Läßt sich durch Behandlung mit Phosphorpentabromid und Brom und Einw. von Alkohol auf das Reaktionsprodukt in α-Brom-α-methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 724) überführen (L., *Chem. N.* **82**, 44).

6. ***2.5-Dioxo-3.4-dipropyl-furantetrahydrid, [α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC$——$CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ / OC·O·CO

a) Anhydrid der hochschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure. *B.* Durch Einw. von siedendem Acetylchlorid auf die hochschmelzende α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 723) (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 662, 664). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{763}: 269—274°. — Geht beim Destillieren teilweise, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170° vollständig in das Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure über. Gibt beim Lösen in Natronlauge die hochschmelzende α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure. Liefert mit Anilin das Monoanilid der hochschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 304).

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure. *B.* Durch Einw. von kaltem Acetylchlorid auf die niedrigschmelzende α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 723) (B., SP., *Soc.* **77**, 662, 665). Durch Erhitzen der hochschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure oder ihres Anhydrids mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170° (B., SP.). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{763}: 266—270°. — Gibt mit heißer Natronlauge die niedrigschmelzende α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure. Liefert mit Anilin das Monoanilid der niedrigschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 304).

7. ***2.5-Dioxo-3-propyl-4-isopropyl-furantetrahydrid, [α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC$—$CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ / $OC \cdot O \cdot CO$

a) Anhydrid der hochschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. *B.* Aus der hochschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 723) durch Acetylchlorid (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 662, 666). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{742}: 265° bis 272°. — Gibt beim Lösen in heißer Natronlauge die hochschmelzende α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150° vollständig in das Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure über. Gibt mit Anilin das Monoanilid der hochschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 304).

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. *B.* Aus der niedrigschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure durch Acetylchlorid (B., SP., *Soc.* 77, 662, 667). Durch Erhitzen der hochschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure oder ihres Anhydrids mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150° (B., SP.). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{742}: 265—275°. — Gibt mit heißer Natronlauge die niedrigschmelzende α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure. Liefert mit Anilin das Monoanilid der niedrigschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 304).

8. ***2.5-Dioxo-3.4-diisopropyl-furantetrahydrid. [α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC$—$CH \cdot CH(CH_3)_2$ / $OC \cdot O \cdot CO$.

a) Anhydrid der hochschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure. *B.* Durch 3-stdg. Kochen der hochschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 726) mit Acetylchlorid (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 662). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{752}: 263° bis 265°. — Geht beim Destillieren teilweise, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170° vollständig in das Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure über. Wird durch kochendes Wasser kaum angegriffen. Beim Lösen in Natronlauge entsteht die hochschmelzende α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure. Mit Anilin erhält man das Monoanilid der hochschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 314).

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure. *B.* Aus der niedrigschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 726) durch kaltes Acetylchlorid (B., SP., *Soc.* 77, 662, 663; vgl. AUWERS, *A.* **292**, 170; HELL, W. MAYER, *B.* **22**, 50). Durch Erhitzen der hochschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure oder ihres Anhydrids mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170° (B., SP.). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{752}: 250—260° (B., SP.). — Wird durch kochendes Wasser kaum angegriffen (AU.; B., SP.). Durch Lösen in warmer Natronlauge wird die niedrigschmelzende α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure enthalten (B., SP.). Mit Anilin entsteht das Monoanilid der niedrigschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 305).

9. ***5.3³-Dioxo-2.2-dimethyl-3-butyl-furantetrahydrid, γ.γ-Dimethyl-β-[γ-oxo-butyl]-butyrolacton, Homoterpenylsäuremethylketon, 3-Methoäthyl-heptanon-(6)-olid-(3¹.1),*** gewöhnlich schlechthin ***Methoäthylheptanonolid*** genannt $C_{10}H_{16}O_3$ = H_2C—$CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ / $OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Form.*** *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 97—98° (Bd. VI, S. 1069) mit Chromsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung (BAEYER, *B.* **31**, 3216). Aus rechtsdrehendem p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 117—119° (Bd. VI, S. 1069) durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung (GODLEWSKI, Ж. **31**, 207; *C.* **1899** I, 1241; vgl. WALLACH, *A.* **360**, 90). Durch Oxydation von Oxycaron (Bd. VIII, S. 10) mit Chromsäuregemisch (B.). Durch Behandeln von d-Pinonsäure (Bd. X, S. 623) mit konz. Schwefelsäure (GILDEMEISTER, KÖHLER, WALLACH-Festschrift [Göttingen 1909], S. 431; *C.* **1909** II, 2158; SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1909**, S. 126). Durch Erhitzen der rechtsdrehenden Verbindung $(CH_3)_2C$——$CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)$ / $O \cdot CO \cdot CH_2$ CO——O ⟩N (Syst. No. 4445) mit Ferrochloridlösung und Natronlauge (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **91**, 1924). Neben der rechtsdrehenden Verbindung $(CH_3)_2C$——$CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)$ / $O \cdot CO \cdot CH_2$ CO——O ⟩N, durch Erwärmen der rechtsdrehenden Verbindung

$(CH_3)_2C$——$CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)$ / $O \cdot CO \cdot CH_2$ $C(:NH) \cdot O$ $\gg N$ (Syst. No. 4445) mit verd. Schwefelsäure (L., WE.). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 45,5—46° (Go.), 46—47° (WA.), 47—48° (GI., K.; SCH. & Co.; L., WE.), 48—49° (B.). Kp: ca. 300°; $[\alpha]_D^{15}$: +59,0° (in absol. Alkohol; c = 2.6) (L., WE.); $[\alpha]_D$: +55,3° (in Alkohol; c = 2,6) (Go.). — Durch Einw. von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht inaktive Terpenylsäure H_2C—$CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ / $OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2$ (Syst. No. 2619) (B.; L., WE.). Liefert ein bei 199° schmelzendes Semicarbazon (WA.).

b) ***Linksdrehende Form, l-Form.*** *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf l-Pinonsäure (Bd. X, S. 622) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1908**, S. 121; *C.* **1908** I, 2840; GILDEMEISTER, KÖHLER, WALLACH-Festschrift [Göttingen 1909], S. 427; *C.* **1909** II, 1158). — Tafeln (aus Wasser). F: 46—47° (SCH. & Co.; GI., K.). $[\alpha]_D^{22}$: —57,5° (in ca. 12,8%iger alkoholischer Lösung) (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **7** [1910], 555).

c) ***Inaktive Form, dl-Form.*** *B.* Durch Vereinigung gleicher Mengen der beiden optisch aktiven Formen (GILDEMEISTER, KÖHLER, WALLACH-Festschrift [Göttingen 1909], S. 431; *C.* **1909** II, 2158; SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1909**, S. 126). Durch Behandeln von dl-α-Terpineol (Bd. VI, S. 58) mit Chromsäureanhydrid und Eisessig (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* **28**, 1783). Durch Einw. von Chromsäureanhydrid auf cis-Terpin (Bd. VI, S. 745) in Eisessig bei 50° und Erwärmen der entstandenen orangeroten Verbindung in Eisessig (TIE., R. SCHM.). Aus inaktivem p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 121—122° (Bd. VI, S. 1069) durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **275**, 153; **277**, 117; **291**, 342; *B.* **28**, 1775) oder in Eisessig, neben Terpenylsäure und Aceton (TIE., R. SCHM.). Durch ½-stdg. Erhitzen von 1 Tl. dl-Pinonsäure (Bd. X, S. 623) mit 10 Tln. 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAEYER, *B.* **29**, 326; vgl. TIE., SEMMLER, *B.* **28**, 1778; **29**, 535). Entsteht möglicherweise bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die linksdrehende Form der Oxo-carbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Bd. X, S. 625, No. 20) (TIE., *B.* **29**, 3016). Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf die inaktive Verbindung $(CH_3)_2C$——$CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)$ / $O \cdot CO \cdot CH_2$ $C(:NH) \cdot O$ $\gg N$ (Syst. No. 4445) (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **91**, 1926). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **32**, 257; SUSTSCHINSKY, *Z. Kr.* **35**, 280; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 528). F: 62—63° (WA., *A.* **275**, 154; BAEY., *B.* **31**, 3217), 63° (LA., WE.), 63—63,5° (GI., KÖ.; SCHIM. & Co.), 63—64° (TIE., SEM., *B.* **28**, 1778; TIE., R. SCHM.), 63—65° (BAEY., *B.* **29**, 326). Kp_{21}: 205—210° (TIE., SEM., *B.* **28**, 1778); Kp: ca. 330° (WA., *A.* **275**, 154). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther (WA., *A.* **275**, 154). — Beim Behandeln mit Alkalihypobromit wird neben Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff Terpenylsäure erhalten (WA., *B.* **28**, 1776; *A.* **291**, 345; vgl. TIE., SEM., *B.* **28**, 1779; TIE., R. SCHM.; BAEY., *B.* **29**, 1920). Durch Einw. von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in der Kälte entstehen Terpenylsäure und Essigsäure (WA., *A.* **277**, 118; **291**, 345; *B.* **28**, 1775, 1776; vgl. TIE., SEM., *B.* **28**, 1779; TIE., R. SCHM.). Durch Erwärmen mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade werden Terebinsäure H_2C——$CH \cdot CO_2H$ / $OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2$ (Syst. No. 2619) und Terpenylsäure gebildet (MAHLA, TIE., *B.* **29**, 935). Durch Oxydation mit Chromsäure in Schwefelsäure entsteht Terpenylsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure Terebinsäure (MAH., TIE., *B.* **29**, 2622; vgl. LOCQUIN, *Bl.* [4] **13** [1913], 168). Methoäthylheptanonolid reduziert Silberlösung (TIE., SEM., *B.* **28**, 1779). Beim Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Methoäthylheptanonolid in Alkohol bildet sich eine Verbindung $C_{12}H_{21}O_4Cl$ (Kp_{15}: 150—160°) (WA., *A.* **291**, 344). Durch Erwärmen von Methoäthylheptanonolid mit Kalilauge und Ansäuern mit Schwefelsäure wird eine ölige Säure gebildet, die sich schnell in Methoäthylheptanonolid zurückverwandelt (TIE., R. SCHM.; vgl. WA., *A.* **291**, 344).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N$ = H_2C——$CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ / $OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 25 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und 50 Tln. krystallisierter Soda in 100 Tln. Wasser in eine Lösung von 25 Tln. inakt. Methoäthylheptanonolid in verd. Alkohol (40 Vol. 90%iger Alkohol auf 100 Vol. Wasser); man läßt einige Tage stehen (TIEMANN, *B.* **29**, 2618; vgl. TIE., SEMMLER, *B.* **28**, 1778; WALLACH, *B.* **28**, 1775; *A.* **291**, 343). — Blättchen und rhombenförmige Krystalle (aus absol. Äther). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 79—80° (TIE.). Schwer löslich in Ligroin und wasserfreiem Äther, leicht in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln (TIE.). — Durch 1-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100°, Ausgießen der Flüssigkeit auf Eis und nachfolgendes 3-stdg. Kochen der wäßr. Lösung am Rückflußkühler erhält man γ.γ-Dimethyl-β-[β-amino-äthyl]-butyrolacton (Syst. No. 2643) (TIE.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus inakt. Methoäthylheptanonolid und Semicarbazidlösung (WALLACH, *A.* **291**, **343**). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 199—200°. Sehr wenig löslich in Wasser.

10. ***γ-Methyl-β-isopropyl-γ-acetyl-butyrolacton, β-Isopropyl-γ-acetyl-γ-valerolacton*** (Ketolacton aus Isothujon) $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (vgl. auch No. 11). Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **323**, **349**. — *B.* Durch Behandeln von Isothujon (Bd. VII, S. 88) in wäßr. Suspension mit $1^1/_2$%iger Kaliumpermanganatlösung bei höchstens 5° und Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure, neben einer Oxo-carbonsäure $C_9H_{16}O_3$ (Bd. III, S. 717, No. 23) und β-Isopropyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 709) (W., *A.* **323**, 336; vgl. SEMMLER, *B.* **33**, 276). — Krystalle (aus Äther). F: 43° (S.), 43—44° (W.). Kp: ca. 273° (S.); Kp_{10}: 130—135° (W.). — Durch Behandeln mit Kaliumhypobromitlösung und Ansäuern des Reaktionsproduktes entsteht neben Bromoform β-Isopropyl-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (F: 52,5—53,5°) (Syst. No. 2619); die letztere Verbindung bildet sich auch bei der Oxydation mit Salpetersäure oder durch längere Einw. von Kaliumpermanganat in Wasser (W.). Erwärmt man das β-Isopropyl-γ-acetyl-γ-valerolacton mit Kalilauge und schüttelt die entstandene Lösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man neben anderen Produkten β-Isopropyl-lävulinsäure (W.; vgl. S.).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man gibt zu einer methylalkoholischen Lösung von 1 g des Ketolactons $C_{10}H_{16}O_3$ aus Isothujon eine konz. wäßrige Lösung von 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,132 g Natrium (W., *A.* **323**, 337, 364). — Säulenförmige Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 155° (S., *B.* **33**, 276), 155—156° (W.). Ist leichter löslich als das Oxim des Ketolactons aus Thujamenthon (s. u.) (W.).

Phenylhydrazon $C_{16}H_{22}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung des Ketolactons $C_{10}H_{16}O_3$ aus Isothujon mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (W., *A.* **323**, 338, 364). — Weiße Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 144—146°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung des Ketolactons $C_{10}H_{16}O_3$ aus Isothujon mit einer konz. Semicarbazidlösung (W., *A.* **323**, 337, 364). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 188—189°. Ist löslicher als das Semicarbazon des Ketolactons aus Thujamenthon (S. 431).

11. ***γ-Methyl-β-isopropyl-γ-acetyl-butyrolacton(?), β-Isopropyl-γ-acetyl-γ-valerolacton(?)*** (Ketolacton aus Thujamenthon) $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?) (vgl. auch No. 10). (Ist nach WALLACH, *A.* **323**, 366 möglicherweise stereoisomer mit dem unter No. 10 aufgeführten Ketolacton aus Isothujon). — *B.* Durch Behandeln von 20 g Thujamenthon (Bd. VII, S. 46) in 20 ccm Eisessig mit einer Lösung von 40 g Chromsäureanhydrid in 200 ccm Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser, neben anderen Produkten (W., *A.* **323**, 359; vgl. SEMMLER, *B.* **33**, 276). — Krystalle (aus Äther). F: 42°; Kp_{10}: 130—132° (W.). — Durch Behandeln mit Natriumhypobromit und Ansäuern der Lösung oder durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht β-Isopropyl-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (F: 94°) (Syst. No. 2619) (W.). Erwärmt man das Ketolacton aus Thujamenthon mit Kalilauge und schüttelt die entstandene Lösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man β-Isopropyl-lävulinsäure (W.).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ aus Thujamenthon mit Hydroxylamin (WALLACH, *A.* **323**, 360, 364). — Krystalle (aus Äther oder verd. Methylalkohol). F: 158—159°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{22}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ aus Thujamenthon und 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Eisessiglösung (W., *A.* **323**, 361, 364). — Weiße Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 144—146°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = \begin{matrix} H_2C \text{——} CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Zusatz von wäßr. Semicarbazidlösung zu einer eisessigsauren Lösung des Ketolactons $C_{10}H_{18}O_3$ aus Thujamenthon (W., *A.* **323**, 361, 364). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 179—180°.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-4-n-hexyl-pyrantetrahydrid, [β-n-Hexyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_{18}O_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ OC\text{————}O\text{————}CO \end{matrix}$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen der β-n-Hexyl-glutarsäure (Bd. II, S. 727) mit der 2—3-fachen Menge Essigsäureanhydrid (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **1**, 94). — Farblose zähe Flüssigkeit. Erstarrt in Methylchlorid krystallinisch. Kp_{12}: 194°. — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Benzol β-n-Hexyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 305).

2. ***2.5-Dioxo-3-isopropyl-4-isobutyl-furantetrahydrid, [α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_{18}O_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC \text{——} CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

a) Anhydrid der hochschmelzenden α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure von FICHTER. *B.* Durch Kochen der hochschmelzenden α-Isopropyl-α'-isobutylbernsteinsäure von FICHTER (Bd. II, S. 729) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FICHTER, *A.* **361**, 394). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 150°. — Liefert beim Kochen mit Wasser die hochschmelzende α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure zurück. Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in das Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Isopropyl-α'-isobutylbernsteinsäure (s. u.) über.

b) Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure von FICHTER. *B.* Bei der Destillation des Anhydrids der hochschmelzenden α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure von FICHTER (s. o.) unter gewöhnlichem Druck (FICHTER, *A.* **361**, 395). — Schwach gelbliches Öl. Kp: 264—265°. — Gibt beim Kochen mit Wasser die niedrigschmelzende α-Isopropyl-α'-isobutyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 729).

9. 2.5-Dioxo-3.3.4.4-tetraäthyl-furantetrahydrid, Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid $C_{12}H_{20}O_3 = \begin{matrix} (C_2H_5)_2C \text{——} C(C_2H_5)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol und kryoskopisch in Eisessig bestimmt (BROWN, J. WALKER, *A.* **274**, 53). — *B.* Aus Tetraäthylbernsteinsäure (Bd. II, S. 730) durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder bei 2-tägigem Stehenlassen ihrer kalt gesättigten wäßr. Lösung (J. WALKER, A. P. WALKER, *Soc.* **87**, 965, 967). Entsteht ferner durch Erhitzen des Tetraäthylbernsteinsäure-monomethylesters auf 100—120° (J. W., A. P. W.) oder des Tetraäthylbernsteinsäurediäthylesters mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im geschlossenen Rohr auf 110° (J. W., A. P. W.; vgl. B., J. W., *A.* **274**, 52). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol), Prismen (aus Ligroin) von campherartigem Geruch (B., J. W.). Monoklin (MARSHALL, *A.* **274**, 54). F: 84,5° (B., J. W.), 86° (J. W., A. P. W.). Kp: 270° (J. W., A. P. W.). Mäßig löslich in Äther, kaltem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser (B., J. W.). — Wird von wäßr. Alkalien unter gewöhnlichen Bedingungen kaum angegriffen; bei längerer Einw. von konz. Alkalien entstehen die Alkalisalze der Tetraäthylbernsteinsäure (J. W., A. P. W.). Geht durch Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung in Tetraäthylbernsteinsäure-monomethylester über (J. W., A. P. W.).

10. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{28}O_3$.

1. ***Thapsiasäureanhydrid*** $C_{16}H_{28}O_3 = \begin{matrix} OC\cdot [CH_2]_{14}\cdot CO \\ \llcorner\text{——}O\text{——}\lrcorner \end{matrix}$[1]. *B.* Durch Kochen der Thapsiasäure (Bd. II, S. 733) mit Essigsäureanhydrid (CANZONERI, *G.* **13**, 516). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 71°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Thapsiasäure.

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BOUGAULT, *C. r.* **150**, 875, STOSIUS, WIESLER, *Bio. Z.* **108**, 75 und CARMICHAEL, *Soc.* **121**, 2545.

2. *2.5-Dioxo-3.3.4.4-tetrapropyl-furantetrahydrid, Tetrapropylbernsteinsäureanhydrid* $C_{16}H_{28}O_3 = \frac{(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C—C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung der Tetrapropylbernsteinsäure (Bd. II, S. 733) in Alkohol oder Benzol (CRICHTON, *Soc.* **89**, 934). Entsteht ferner durch 1-stdg. Erhitzen des Tetrapropylbernsteinsäure-monomethylesters auf 80° oder durch Erhitzen des Tetrapropylbernsteinsäure-diäthylesters mit konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bis auf 120° (C.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 37,5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. — Ist gegen Alkalien sehr beständig. Liefert mit Natriummethylatlösung Tetrapropylbernsteinsäure-monomethylester.

11. **Roccellsäureanhydrid** $C_{17}H_{30}O_3$. *B.* Durch Erhitzen von Roccellsäure (Bd. II, S. 734) im Ölbad auf 220—280° (HESSE, *A.* **117**, 340). — Öl. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Wird von siedender Natronlauge in Roccellsäure übergeführt. Löst sich leicht in warmem Ammoniak unter Zersetzung.

12. **2.5-Dioxo-3-n-tetradecyl-furantetrahydrid, n-Tetradecyl-bernsteinsäureanhydrid** $C_{18}H_{32}O_3 = \frac{H_2C—CH\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Beim Schmelzen von Tetradecylbernsteinsäure (Bd. II, S. 734) (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* **23**, 2356). — Krystalle. F: 89°. Kp_{15}: 245—248°. Löslich in Ammoniak.

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_4H_2O_3$.

1. *2.3(?)-Dioxo-furandihydrid* $C_4H_2O_3 = \frac{OC—CH}{OC\cdot O\cdot CH}$(?) (systematische Stammverbindung des 2-Imino-3(?)-phenylhydrazono-thiophendihydrids).

2-Imino-3(?)-phenylhydrazono-thiophendihydrid bezw. 2-Amino-3(?)-benzolazothiophen, Benzolazothiophenin $C_{10}H_9N_3S = \frac{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C—CH}{HN:C\cdot S\cdot CH}$(?) bezw. $\frac{C_6H_5\cdot N:N\cdot C—CH}{H_2N\cdot C\cdot S\cdot CH}$(?). *B.* Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Versetzen einer konz. Lösung von salzsaurem Thiophenin (Syst. No. 2640) mit einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (STADLER, *B.* **18**, 2317). — $C_{10}H_9N_3S + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Tafeln. Löst sich in Wasser und Alkohol.

2. *2.5-Dioxo-furandihydrid, Maleinsäureanhydrid* $C_4H_2O_3 = \frac{HC═CH}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Maleinsäure (Bd. II, S. 748) auf 160° (PELOUZE, *A.* **11**, 266). Beim Erhitzen von Maleinsäure im Vakuum auf 100° (REICHER, *R.* **2**, 312). Durch Einw. von Thionylchlorid auf Maleinsäure (H. MEYER, *M.* **22**, 421). Durch Sublimation eines Gemisches von Maleinsäure und Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 239). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf Maleinsäure in Toluollösung (BAKUNIN, *G.* **30** II, 360). Beim Erhitzen von Fumarsäure (Bd. II, S. 737) auf Temperaturen oberhalb 230° (WISLICENUS, *A.* **246**, 93). Bei der Einw. von fumarsaurem Silber auf Fumarsäure-dichlorid (PERKIN, *B.* **14**, 2545). Bei der Destillation von Fumarsäure mit Phosphorpentoxyd (TANATAR, Ж. **22**, 312; *A.* **273**, 31; VOLHARD, *A.* **268**, 256). Aus Fumarsäure bei gelindem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid (V.). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit Acetylchlorid und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (PERKIN, *B.* **14**, 2546; **15**, 1073; ANSCHÜTZ, *B.* **14**, 2792; ANSCH., BENNERT, *B.* **15**, 641; *A.* **254**, 158). Man erhitzt Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) mit Phosphorpentachlorid erst einige Stunden auf 100°, dann unter zeitweisem Zusatz von wenig CCl_4 bis auf 200—220° (VAN DER RIET, *A.* **280**, 216). Bei der Destillation von Chlorbernsteinsäureanhydrid (S. 410) oder von Brombernsteinsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck (ANSCH., BENNERT, *B.* **15**, 642, 643). Bei der Destillation von Acetyläpfelsäureanhydrid (Syst. No. 2528) unter gewöhnlichem Druck (ANSCH., *B.* **14**, 2791). — Nadeln (aus Chloroform oder Äther oder durch Sublimation). Rhombisch (BODEWIG, *J.* **1881**, 716). F: 50,5—51° (ANDERLINI, *G.* **25** II, 135), 53° (ANSCH.,

B. **12**, 2281; Kempf, *J. pr.* [2] **78**, 257), 56—57° (Tanatar, Ж. **22**, 313; *A.* **273**, 32), 60° (Fittig, *A.* **188**, 87). Sublimationsgeschwindigkeit: Kempf, *B.* **39**, 3722, Anm. 2; *J. pr.* [2] **78**, 239, 257. Kp: 196° (Kekulé, *A. Spl.* **2**, 88), 202° (korr.) (Ansch., *B.* **12**, 2281); Kp_{14}: 82° (Ansch., *B.* **14**, 2791). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwer in Ligroin (Volhard, *A.* **268**, 256). Brechungsvermögen der Lösung in Benzol: Anderlini, *G.* **25** II, 135, 142. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 336,92 Cal. (Ossipow, *C. r.* **109**, 311; *Ph. Ch.* **4**, 484). Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **53**, 601. Elektrisches Leitvermögen, Dielektrizitäts-Konstante: Walden, *Ph. Ch.* **46**, 174.

Maleinsäureanhydrid gibt beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid Fumarsäuredichlorid (Bd. II, S. 743) (Perkin, *B.* **14**, 2548; vgl. Anschütz, Wirtz, *B.* **18**, 1947). Liefert am Sonnenlicht mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (Michael, Tissot, *J. pr.* [2] **46**, 392) oder mit flüssigem Chlor bei 0° (van der Riet, *A.* **280**, 217) [α.α'-Dichlor-bernsteinsäure]-anhydrid (S. 410). Addiert 1 Mol.-Gew. Brom unter Bildung von [α.α'-Dibrom-bernsteinsäure]-anhydrid (S. 411) (Kekulé, *A. Spl.* **2**, 87; Pictet, *B.* **13**, 1670; Kirchhoff, *A.* **280**, 207; Michael, *J. pr.* [2] **52**, 292). Liefert beim Erhitzen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° Chlorbernsteinsäure (Bd. II, S. 619) (Perkin, *B.* **15**, 1074). Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° Fumarsäure und Brombernsteinsäure (Fittig, *A.* **188**, 92). Maleinsäureanhydrid wird durch Wasser äußerst rasch zu Maleinsäure aufgespalten; monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der Hydratisierung k bei 0°: 0,12 (min, $\log_{10}$) (Böeseken, Schweizer, *C.* **1911** I, 63; B., Sch., van der Want, *R.* **31** [1912], 98), bei 25°: 0,69 (min, $\log_{10}$) (Rivett, Sidgwick, *Soc.* **97** [1910], 1681). Beim Erhitzen von Maleinsäureanhydrid mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 105—110° entsteht ein Gemisch gleicher Mengen d- und l-Asparagin (vgl. Bd. IV, S. 471, 476, 484) (Piutti, *B.* **29**, 2070; *G.* **27** I, 147). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf 1 Mol.-Gew. Maleinsäureanhydrid in stark verdünnter alkoholischer Lösung entstehen (neben anderen Produkten) das Monohydrazon des Maleinsäureanhydrids (S. 434) und 3.6-Dioxo-pyridazin-tetrahydrid-(1.2.3.6) $\begin{matrix}HC\cdot CO\cdot NH\\ \| \qquad\quad |\\ HC\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3588) (Curtius, Foersterling, *J. pr.* [2] **51**, 387).

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Maleinsäureanhydrid und Phenylhydrazin auf 140—150° entsteht β.β-Maleinoyl-phenylhydrazin $\begin{matrix}HC\cdot CO\\ \| \\ HC\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3202) (Hötte, *J. pr.* [2] **35**, 296). Maleinsäureanhydrid gibt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid β-Benzoyl-acrylsäure (Bd. X, S. 726) (v. Pechmann, *B.* **15**, 885; Gabriel, Colman, *B.* **32**, 398; vgl. Koźniewski, Marchlewski, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 87; *C.* **1906** II, 1189). In äther. Lösung vereinigt sich Maleinsäureanhydrid mit der äquimolekularen Menge Anilin zu Maleinanilsäure (Bd. XII, S. 306) (Anschütz, *B.* **20**, 3215; vgl. *A.* **259**, 141). Versetzt man Maleinsäureanhydrid mit der äquimolekularen Menge Anilin und destilliert das Reaktionsprodukt, so erhält man Anilinosuccinanil (Syst. No. 3427) und wenig Maleinanil (Syst. No. 3202) (Anschütz, Wirtz, *A.* **239**, 142, 154). Beim Vermischen der kalten benzolischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Maleinsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin entsteht die Verbindung $C_6H_{10}O_3N_2$ (s. u.), die wahrscheinlich als N-[β-Amino-äthyl]-maleinamidsäure aufzufassen ist (Anderlini, *R. A. L.* [5] **3** I, 258; *G.* **24** I, 403; vgl. R. Meyer, J. Maier, *A.* **327**, 11, 35). Aus Maleinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin in kaltem Benzol entsteht N-[2-Amino-phenyl]-maleinamidsäure (Bd. XIII, S. 22) (And., *R. A. L.* [5] **2** I, 428; *G.* **24** I, 143; vgl. R. Meyer, J. Maier, *A.* **327**, 11, 35). Beim Vermischen der kalten benzolischen Lösungen von Maleinsäureanhydrid und 3.4-Diamino-toluol wird N-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-maleinamidsäure (?) (Bd. XIII, S. 159) erhalten (And., *R. A. L.* [5] **2** I, 431; *G.* **24** I, 147; vgl. R. Meyer, J. Maier, *A.* **327**, 11, 35; vgl. auch Bülow, List, *B.* **35**, 185).

Verbindung $C_6H_{10}O_3N_2$, wahrscheinlich N-[β-Amino-äthyl]-maleinamidsäure $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH\!:\!CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. R. Meyer, J. Maier, *A.* **327**, 11, 35. — *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von 1 Mol.-Gew. Maleinsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin (Anderlini, *R. A. L.* [5] **3** I, 258; *G.* **24** I, 403). — Zerfließliche Masse. F: 90—110° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Äther, unlöslich in Benzol (A.). — Wird durch längeres Kochen mit Benzol nicht verändert (A.).

5-Oxo-2-[4-oxy-phenylimino]-furandihydrid, N-[4-Oxy-phenyl]-maleinisoimid $C_{10}H_7O_3N = \begin{matrix}HC\!=\!\!=\!CH\\ | \qquad |\\ OC\cdot O\cdot C\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$. Vgl. hierzu N-[4-Oxy-phenyl]-maleinimid, Syst. No. 3202.

5-Oxo-2-[4-methoxy-phenylimino]-furandihydrid, N-[4-Methoxy-phenyl]-maleinisoimid $C_{11}H_9O_3N = \begin{matrix}HC\!=\!\!=\!CH\\ | \qquad |\\ OC\cdot O\cdot C\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$ s. bei N-[4-Methoxy-phenyl]-maleinimid, Syst. No. 3202.

5-Oxo-2-[4-äthoxy-phenylimino]-furandihydrid, N-[4-Äthoxy-phenyl]-malein-isoimid $C_{12}H_{11}O_3N$ = $\overset{HC=\!=CH}{OC\cdot O\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}$ s. bei N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinimid, Syst. No. 3202.

5-Oxo-2.2-diamino-furandihydrid $C_4H_6O_2N_2$ = $\overset{HC=\!=CH}{OC\cdot O\cdot C(NH_2)_2}$. Als Derivate hiervon wurden zeitweise die tetrasubstituierten Diamide der Fumarsäure aufgefaßt. Diese Verbindungen sind mit der symmetrischen Formel (R)(R')N·CO·CH:CH·CO·N(R)(R') bei den entsprechenden Aminen (R)(R')NH als Fumarsäure-Derivate eingeordnet; z. B. Fumarsäure-bis-methylanilid bei Methylanilin in Bd. XII, S. 305. Vgl. dazu WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34** [1912], 1610.

5-Oxo-2-hydrazono-furandihydrid, Monohydrazon des Maleinsäureanhydrids $C_4H_4O_2N_2$ = $\overset{HC=\!=CH}{OC\cdot O\cdot C:N\cdot NH_2}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Eintragen von Hydrazinhydrat in eine alkoh. Lösung von Maleinsäureanhydrid (CURTIUS, FOERSTERLING, *J. pr.* [2] **51**, 389). — Pulver (aus verd. Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Chloroform. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Spaltet auch bei 6-stdg. Kochen mit Aceton kein Hydrazin ab. Zerfällt beim Behandeln in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd unter B. von Dibenzalhydrazin (Bd. VII, S. 225). Liefert ein Acetylderivat. — Kupfersalz. Dunkelgrün. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Silbersalz. Gelbe zersetzliche Flocken. Schmilzt oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

5-Oxo-2-acetylhydrazono-furandihydrid, Mono-acetylhydrazon des Maleinsäureanhydrids $C_6H_6O_3N_2$ = $\overset{HC=\!=CH}{OC\cdot O\cdot C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Eindampfen von 5-Oxo-2-hydrazono-furandihydrid mit Eisessig auf dem Wasserbade (C., F., *J. pr.* [2] **51**, 391). — Nadeln. F: ca. 280°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Chlormaleinsäureanhydrid C_4HO_3Cl = $\overset{HC=\!=CCl}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Bei raschem Destillieren von Chlorfumarsäure (Bd. II, S. 744) (PERKIN, *Soc.* **53**, 704). Durch Destillation gleicher Gewichtsteile von Chlorfumarsäure und Phosphorpentoxyd im Vakuum (WALDEN, *B.* **30**, 2885). Durch Erhitzen von 100 g Chlorfumarsäure mit 35 g Phosphoroxychlorid auf 200° (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **13**, 847). Durch Erhitzen von Chlorfumarsäure mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 150—160° (P., *Soc.* **53**, 704). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chlorfumarsäure mit 1 Mol.-Gew. Chlorfumarsäuredichlorid auf ca. 125° (P., *Soc.* **53**, 703). Bei 12-stdg. Erhitzen von 10 g der hochschmelzenden α.α'-Dichlor-bernsteinsäure mit 22 g Essigsäureanhydrid auf 145° (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 331). Bei etwa 1-stdg. Kochen von 10 g [α.α'-Dichlor-bernsteinsäure]-anhydrid (S. 410) (VAN DER RIET, *A.* **280**, 226). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei ca. 0°; wandelt sich bald in eine bei 34,5° schmelzende Form um (P.). Kp: 196,3° (korr.); Kp_{210}: 150—151° (P.); Kp_{25}: 95° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 508). D_4^4: 1,5664; D_{15}^{15}: 1,5526; D_{25}^{25}: 1,5421 (P.). Magnetische Rotation: P.

Dichlormaleinsäureanhydrid $C_4O_3Cl_2$ = $\overset{ClC=\!=CCl}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Chlorfumarsäuredichlorid in Gegenwart von Eisen, neben Dichlormaleinsäuredichlorid (Bd. II, S. 754) (VANDEVELDE, *C.* **1900** I, 404). Beim Erhitzen der Dichlormaleinsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **16**, 2396; ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 20). — Blättchen. F: 119—120° (C., S.; Z., F.), 119,5° (KAUDER, *J. pr.* [2] **31**, 4, 6, 8). Sublimierbar; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (C., S.). — Die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleinsäureanhydrid führt zu Dichlormaleinsäuredichlorid (V.). Mit Natriummethylat entsteht das Natriumsalz des Dichlormaleinsäuremonomethylesters (Bd. II, S. 754) (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2590). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dichlormaleinsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 90—95° entsteht Dichlormaleinsäure-monoureid (Bd. III, S. 68); erhitzt man auf 110—115°, so erhält man Dichlormaleinimid $\begin{matrix}CCl\cdot CO\\ \Vert\\ CCl\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3202) (DUNLAP, *Am.* **18**, 333, 334). Behandelt man Dichlormaleinsäureanhydrid mit Anilin bei 50—60°, so entsteht Anilino-chlormaleinanil bezw. Phenylimino-chlorsuccinanil (Syst. No. 3237) (SA., SI., *B.* **38**, 2594). Übergießt man 1,67 g Dichlormaleinsäureanhydrid mit 3,8 g 100—120° heißem Anilin und erhitzt dann auf 130—140°,

so erhält man Dianilinomaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2643) neben einer Verbindung $C_{28}H_{28}O_4N_5Cl$ (s. u.) (SA., SI., *B.* **38**, 2596, 2598).

Verbindung $C_{28}H_{28}O_4N_5Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Braunes Pulver. Färbt sich bei 120° braunschwarz; löslich in Alkohol (SA., SI., *B.* **38**, 2596).

Brommaleinsäureanhydrid $C_4HO_3Br = \begin{matrix} HC{=\!=}CBr \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure mit Phosphorpentachlorid (KIRCHHOFF, *A.* **280**, 209) oder mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 1884). Man destilliert 50 g α.α'-Dibrom-bernsteinsäure mit 25 g Phosphorpentoxyd unter gewöhnlichem Druck und destilliert das Reaktionsprodukt nochmals über etwas Phosphorpentoxyd im Vakuum (WALDEN, *B.* **30**, 2886). Bei der Destillation von Bromfumarsäure (FITTIG, PETRI, *A.* **195**, 67) oder Brommaleinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* **1**, 368). Beim Erhitzen von [α.α'-Dibrom-bernsteinsäure]-anhydrid (S. 411) im geschlossenen Rohr auf 180° (KE., *A. Spl.* **2**, 88). — Kp: 215° (korr.) (A.). — Rauchende Bromwasserstoffsäure reagiert in der Kälte unter Bildung der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure; daneben entsteht je nach den Bedingungen noch Bromfumarsäure oder niedrigschmelzende Dibrombernsteinsäure (A.).

Chlorbrommaleinsäureanhydrid $C_4O_3ClBr = \begin{matrix} ClC{=\!=}CBr \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Man erwärmt Chlorfumarsäurechlorid mit Brom und Eisen auf 80° und destilliert das Reaktionsprodukt (VANDEVELDE, *Bulletins de l'académie royale Belgique* [3] **29**, 613; *Bl.* [3] **13**, 995). — Blättchen (durch Sublimation), Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Kp: 203°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Riecht stechend und reizt die Schleimhäute.

Dibrommaleinsäureanhydrid $C_4O_3Br_2 = \begin{matrix} BrC{=\!=}CBr \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von Brom bei Gegenwart von Eisen auf Succinylchlorid (VANDEVELDE, *C.* **1900 I**, 404). Durch Destillation von Dibrommaleinsäure im Kohlensäurestrom (HILL, *B.* **13**, 736). Aus Dibrommaleinsäuremonoäthylester (Bd. II, S. 757) beim Erhitzen auf 100—130° unter 50 mm Druck (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2586). — Sublimiert in breiten Nadeln. F: 112° (V.), 114—115° (H.), 117—118° (CIAMICIAN, ANGELI, *B.* **24**, 1347). Kp: 225° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (H.). — Behandelt man 2,56 g Dibrommaleinsäureanhydrid unter Eiskühlung mit 2—2,3 g Anilin und erwärmt nach Beendigung der Reaktion mehrere Stunden, so entsteht Anilino-brommaleinanil bezw. Phenylimino-bromsuccinanil (Syst. No. 3237) (SA., SI., *B.* **38**, 2593). Übergießt man 2,56 g Dibrommaleinsäureanhydrid mit 3,8 g 100—120° heißem Anilin und erhitzt dann auf 130—140°, so erhält man Dianilinomaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2643) neben einer Verbindung $C_{28}H_{28}O_4N_5Br$ (s. u.) (SA., SI., *B.* **38**, 2596, 2598).

Verbindung $C_{28}H_{28}O_4N_5Br$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Braunes Pulver. F: 160°; löslich in Alkohol (SA., SI., *B.* **38**, 2596).

2. Dioxo-Verbindungen $C_5H_4O_3$.

1. ***3.4-Dioxo-[1.4-pyran]-dihydrid*** bezw. ***3-Oxy-4-oxo-[1.4-pyran], 3-Oxy-pyron-(4)*** $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CO \\ HC{-}O{-}CH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ HC{-}O{-}CH \end{matrix}$, ***Pyromekonsäure***. Die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Pyromekonsäure" abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution vgl. PERATONER, LEONARDI, *G.* **30 I**, 539; P., SPALLINO, *G.* **36 I**, 19. — *B.* Entsteht bei der Destillation von Mekonsäure (Syst. No. 2622), neben etwas Komensäure (Syst. No. 2620) (OST, *J. pr.* [2] **19**, 178, 180; vgl. auch ROBIQUET, *A.* **5**, 102; STENHOUSE, *A.* **49**, 18; BROWN, *A.* **84**, 33; IHLÉE, *A.* **188**, 32); wird durch Rektifikation gereinigt (I., *A.* **188**, 32). Beim Erhitzen von Mekonsäure im CO_2-Strome auf 300°; man behandelt das Destillationsprodukt mit Chloroform, welches nur Pyromekonsäure aufnimmt, die man durch Sublimation reinigt (P., LEONE, *G.* **24 II**, 79). Bei der Destillation von Komensäure (ST., *A.* **49**, 18; OST, *J. pr.* [2] **19**, 178).

Farblose vierseitige Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 117° (OST, *J. pr.* [2] **19**, 182). Kp: 227—228° (korr.) (IHLÉE, *A.* **188**, 33). Sublimiert schon bei 100° (BROWN, *A.* **84**, 34; I.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BR., *A.* **84**, 33), ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther (OST, *J. pr.* [2] **19**, 182). Verflüchtigt sich nur wenig mit Wasserdampf (OST, *J. pr.* [2] **19**, 183). Molekularrefraktion: HOMFRAY, *Soc.* **87**, 1454. Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc.* **95**, 148. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 399. Pyromekonsäure hat schwach saure Eigenschaften; ihre wäßr. Lösung

färbt Lackmus weinrot; mit Eisenchlorid gibt sie eine blutrote Färbung; sie bildet mit Basen alkalisch reagierende Salze, die sehr unbeständig sind und durch Kochen mit Wasser zersetzt werden (OST, *J. pr.* [2] **19**, 183). Auch mit Chlorwasserstoff und mit Schwefelsäure verbindet sich Pyromekonsäure; diese Additionsverbindungen werden durch Wasser sofort zersetzt (OST, *J. pr.* [2] **19**, 188).

Reduziert Silberoxyd in der Hitze (STENHOUSE, *A.* **49**, 23). Sulfurylchlorid erzeugt 2-Chlor-pyromekonsäure (PERATONER, LEONE, *G.* **24** II, 83). Bei der Einw. von 2—3 Mol.-Gew. Brom auf Pyromekonsäure entsteht erst 2-Brom-pyromekonsäure (BROWN, *A.* **84**, 41; IHLÉE, *A.* **188**, 38), dann eine Verbindung $C_4H_3O_3Br$ (Prismen mit 1 H_2O; schmilzt und sublimiert bei 109°; sehr leicht löslich in Wasser; gibt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrote Färbung) (OST, *J. pr.* [2] **23**, 441). Pyromekonsäure liefert mit Jodsäure in der Kälte 2-Jod-pyromekonsäure und Pentajodaceton (Bd. I, S. 660), in der Wärme Pentajodaceton und CO_2 (P., LEONARDI, *G.* **28** II, 298). Bei der Einw. der berechneten Menge Chlorjod oder Bromjod auf eine kalt gesättigte wäßrige Pyromekonsäure-Lösung entsteht 2-Jod-pyromekonsäure; durch Einw. von überschüssigem Chlorjod und nachträglichen Zusatz von Kalilauge wird Jodoform gebildet (BR., *A.* **92**, 321; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 426; P., LEONARDI, *G.* **28** II, 304). Beim Einleiten nitroser Gase in die äther. Lösung von Pyromekonsäure erhält man eine Verbindung von Oximinopyromekonsäure mit Pyromekonsäure

$$\begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot CO \\ \| \qquad\qquad | \\ HC-O-C\!:\!N\cdot OH\end{array} + C_5H_4O_3$$

(S. 557) und 2(?)-Nitro-pyromekonsäure (OST, *J. pr.* [2] **19**, 195); die erstgenannte Verbindung entsteht auch beim Behandeln der Pyromekonsäure in Chloroform-Lösung mit Äthylnitrit (P., *R. A. L.* [5] **11** I, 246). Pyromekonsäure gibt beim Übergießen mit rauchender Salpetersäure (I.; OST, *J. pr.* [2] **19**, 189) oder beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (BR., *A.* **84**, 40; OST, *J. pr.* [2] **19**, 189) Blausäure und wenig Oxalsäure. Versetzt man eine Lösung von Pyromekonsäure in Eisessig allmählich unter Kühlung mit absol. Salpetersäure, so entsteht neben viel Oxalsäure und Blausäure 2(?)-Nitro-pyromekonsäure (OST, *J. pr.* [2] **19**, 190). Pyromekonsäure liefert beim Kochen mit Barytwasser Acetol (Bd. I, S. 821) bezw. dessen Kondensationsprodukt 5-Oxo-3-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(5.6)(?) (S. 254), neben $1^1/_2$ Mol. Ameisensäure, geringen Mengen Methylalkohol und Spuren von Kohlensäure (P., LEONARDI, *G.* **30** I, 558, 565; vgl. a. IHLÉE, *A.* **188**, 39; OST, *J. pr.* [2] **19**, 184). Pyromekonsäure verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (ODERNHEIMER, *B.* **17**, 2087). Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 3-Acetoxy-pyron-(4) (Syst. No. 2508) (OST, *J. pr.* [2] **19**, 187). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Pyromekonsäure im Kohlendioxyd-Strom auf 180° entsteht etwas Komensäure (P., LEONE). Liefert mit Diazomethan bezw. Diazoäthan in äther. Lösung 3-Methoxy- bezw. 3-Äthoxy-pyron-(4) (Syst. No. 2508) (P., SPALLINO, *C.* **1905** II, 678; *G.* **36** I, 2, 15, 18). Gibt in wäßr. Lösung mit Benzoldiazoniumacetat unter Kühlung 3.4-Dioxo-2-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydrid (S. 558) (P., *R. A. L.* [5] **11** I, 250).

Ammoniumsalz. *B.* Durch Mischen von Pyromekonsäure in alkoh. Lösung mit alkoh. Ammoniak (OST, *J. pr.* [2] **19**, 185). Verliert beim Aufbewahren an der Luft das meiste Ammoniak. — $NaC_5H_3O_3 + C_5H_4O_3$. *B.* Durch Versetzen einer kalten alkoholischen Lösung von Pyromekonsäure mit weniger als der berechneten Menge alkoh. Natronlauge (OST, *J. pr.* [2] **19**, 184). Weißer krystallinischer Niederschlag. — $NaC_5H_3O_3$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in eine Lösung der Pyromekonsäure in trocknem Benzol (PERATONER, LEONE, *G.* **24** II, 81). Sehr zerfließlich. Etwas löslich in Alkohol. — $KC_5H_3O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Beim Versetzen einer heißen konzentrierten alkoholischen Lösung von Pyromekonsäure mit alkoh. Kali bis zur stark alkal. Reaktion (IHLÉE, *A.* **188**, 33). Wenig beständige weiße Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (OST, *J. pr.* [2] **19**, 184). — $Cu(C_5H_3O_3)_2$. Grüne Nadeln. Schwer löslich in siedendem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (STENHOUSE, *A.* **49**, 20; BROWN, *A.* **84**, 39). Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Eindampfen (I.). — $Mg(C_5H_3O_3)_2$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (BR., *A.* **84**, 37). — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$. *B.* Beim Neutralisieren einer warmen wäßrigen Lösung von Pyromekonsäure mit Calciumcarbonat (I.). Beim Versetzen einer warmen schwach ammoniakalischen Lösung der Pyromekonsäure mit Chlorcalcium (I.). Nadeln (aus Wasser). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. *B.* Durch Versetzen einer Calciumacetatlösung mit einer warmen ammoniakalischen Lösung von Pyromekonsäure (BR., *A.* **84**, 37). Farblose Nadeln (aus Wasser). Löslich in 315 Tln. Wasser von 15,5°; schwer löslich in kochendem Alkohol. — $Sr(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen. In Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich; 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,7 Tln. Wasser von 20°; verliert bei 100° kein Krystallwasser (BR., *A.* **84**, 36). — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Calciumsalz (I.). Nadeln (aus Wasser) oder Prismen. Leichter löslich in Wasser als das entsprechende Calciumsalz (I.). — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. Farblose

Nädelchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Alkohol; 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich in 39,4 Tln. Wasser von 15,5°; verliert bei 100° kein Krystallwasser (Br., *A.* **84**, 35). — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Schwach gelbliche Büschel (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser; verliert bei 100° $2H_2O$ (Ost, *J. pr.* [2] **19**, 186). — $Pb(C_5H_3O_3)_2$. Krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, noch schwerer in Alkohol (Br., *A.* **84**, 38). — $Fe(C_5H_3O_3)_3$. *B.* Aus Pyromekonsäure durch Zusatz von Ferrisulfat zur ziemlich verdünnten siedenden Lösung (St., *A.* **49**, 22) oder durch Zusatz von Ferrichlorid zur heißen konzentrierten wäßrigen Lösung (Br., *A.* **84**, 39). Scharlachrote Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (St., *A.* **49**, 22). — $C_5H_4O_3 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Pyromekonsäure (Ost, *J. pr.* [2] **19**, 188). Nadeln. Unlöslich in Äther. — $2C_5H_4O_3 + H_2SO_4$. Prismen (Ost, *J. pr.* [2] **19**, 189). — $C_5H_4O_3 + H_2S_2O_4$. Nadeln (Ost, *J. pr.* [2] **19**, 189).

Pyromekonsäure-Derivate, die sich nur von der Enolform $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ \| \quad\quad \| \\ HC-O-CH \end{matrix}$ ableiten lassen, s. Syst. No. 2508.

2-Chlor-pyromekonsäure $C_5H_3O_3Cl = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CO \\ \| \quad\quad | \\ HC-O-CHCl \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ \| \quad\quad \| \\ HC-O-CCl \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Übergießen von Pyromekonsäure mit Sulfurylchlorid (Peratoner, Leone, *G.* **24** II, 84; vgl. auch Compagno, *R. A. L.* [5] **17** I, 75, 76, 77, 81; *G.* **38** II, 136). — Farblose Nadeln. F: 181° (P., L.). Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur (P., L.). Leicht löslich in organischen Solvenzien und warmem Wasser, schwerer in kaltem (P., L.). Zerlegt Carbonate nicht (P., L.).

2-Brom-pyromekonsäure $C_5H_3O_3Br = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CO \\ \| \quad\quad | \\ HC-O-CHBr \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ \| \quad\quad \| \\ HC-O-CBr \end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine kalte gesättigte wäßrige Lösung von 1 g Pyromekonsäure vorsichtig mit etwa 60 ccm Bromwasser und läßt dann noch 12—24 Stdn. stehen (Compagno, *R. A. L.* [5] **17** I, 78; *G.* **38** II, 132; vgl. Brown, *A.* **84**, 41; Ihlée, *A.* **188**, 38). Durch Destillation von 6-Brom-4.5-dioxo-pyrandihydrid-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2620) im Kohlendioxydstrom bei etwa 250° (C., *R. A. L.* [5] **17** I, 79; *G.* **38** II, 133). Wird durch Sublimation im Vakuum bei 130—140° gereinigt (C.). — Nadeln. F: 182° (C.). Zersetzt sich bei der Destillation (Br.). Wenig löslich in kaltem Wasser; färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurrot (Br.). — Wird in äther. Lösung durch Diazomethan in 2-Brom-3-methoxy-pyron-(4) (Syst. No. 2508) übergeführt (C.). — $Pb(C_5H_2O_3Br)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (Br.).

2-Jod-pyromekonsäure $C_5H_3O_3I = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CO \\ \| \quad\quad | \\ HC-O-CHI \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ \| \quad\quad \| \\ HC-O-CI \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Chlorjod oder Bromjod auf eine kalt gesättigte wäßrige Pyromekonsäurelösung (Brown, *A.* **92**, 321). Aus Pyromekonsäure und Jodsäure in wäßr. Lösung in der Kälte (Peratoner, Leonardi, *G.* **28** II, 299; vgl. auch Compagno, *R. A. L.* [5] **17** I, 74; *G.* **38** II, 127, 128). — Farblose Blättchen (aus Alkohol oder aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich bei 108—110° ohne zu schmelzen (P., L.). Nicht flüchtig (Br.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem (Br.). Färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurrot (Br.). — $Ba(C_5H_2O_3I)_2 + H_2O$. Krystalle. In Wasser oder Alkohol wenig löslich (Br.). — $Pb(C_5H_2O_3I)_2$. Farbloser amorpher Niederschlag (Br.).

2(?)-Nitro-pyromekonsäure $C_5H_3O_5N = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CO \\ \| \quad\quad | \\ HC-O-CH\cdot NO_2\,(?) \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ \| \quad\quad \| \\ HC-O-C\cdot NO_2\,(?) \end{matrix}$. *B.* Eine Lösung von 2 Tln. Pyromekonsäure in 6 Tln. Eisessig wird unter Kühlung mit 1—1½ Tln. absol. Salpetersäure versetzt (Ost, *J. pr.* [2] **19**, 190). Durch anhaltendes Einleiten nitroser Gase in eine Lösung von Pyromekonsäure in Äther (Ost). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Aceton und heißem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Lösungen in Wasser und Alkohol zersetzen sich beim Kochen. Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2(?)-Amino-pyromekonsäure (Syst. No. 2644). — $NaC_5H_2O_5N$. Goldgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Explodiert beim Erhitzen, ebenso beim Befeuchten mit konz. Schwefelsäure sehr heftig. Wird durch überschüssiges Alkali, selbst durch Soda, schon in der Kälte rasch zerstört. — Kaliumsalz. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_5H_2O_5N$. Orangegelbe Krystallwärzchen. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber. Explodiert beim Erhitzen.

2. ***2.3-Dioxo-[1.4-pyran]-dihydrid*** bezw. ***3-Oxy-2-oxo-[1.2-pyran], 3-Oxy-pyron-(2)*** $C_5H_4O_3$ =

```
HC·CH₂·CO            HC·CH:C·OH
||5  4  3|    bezw.  ||5  4  3|   , Isobrenzschleimsäure.
HC—O—CO              HC—O—CO
```

Die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Isobrenzschleimsäure" abgeleiteten Namen. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (SIMON, *C. r.* **130**, 256; CHAVANNE, *Bl.* [3] **29**, 341; *A. ch.* [8] **3**, 512). — *B.* Durch Destillation eines Gemisches von 350 g Schleimsäure und 550 g fein gepulvertem Kaliumdisulfat (SI., *C. r.* **130**, 255); man läßt aus dem Destillat durch Abkühlen auf 0° erst die Isobrenzschleimsäure auskrystallisieren, dampft dann die Mutterlauge im Vakuum auf die Hälfte ein, läßt wieder bei 0° krystallisieren und wiederholt diesen Prozeß noch zwei- bis dreimal (CHAVANNE, *Bl.* [3] **29**, 339; *A. ch.* [8] **3**, 509). Durch Erhitzen von Arabonsäurelacton (Syst. No. 2548), Zuckersäure (Bd. III, S. 577) oder Schleimsäurediäthylester mit Kaliumdisulfat, neben Brenzschleimsäure (CH., *A. ch.* [8] **3**, 560, 564). Durch Erhitzen von 5.6-Dioxo-[1.4-pyran]-dihydrid-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2620) auf 200° (BLAISE, GAULT, *C. r.* **147**, 200; **148**, 177). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 H_2O, die sehr leicht wasserfrei werden; aus Chloroform oder Benzol sowie durch Destillation erhält man wasserfreie Blättchen (CH., *A. ch.* [8] **3**, 512). F: 92°; Kp_{15}: 102°; Kp_{30}: 112°; Kp_{85}: 140° (CH., *A. ch.* [8] **3**, 512). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff; 100 Tle. Wasser von 0° lösen 4,5 g, äußerst leicht löslich in heißem Wasser (CH., *A. ch.* [8] **3**, 512). Löslich ohne Färbung in konz. Säuren (CH., *C. r.* **133**, 167; *Bl.* [3] **29**, 342). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure; Neutralisationswärme: CH., *A. ch.* [8] **3**, 514. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: ca. 2×10^{-8} (CH., *A. ch.* [8] **3**, 515). Die Lösungen der Salze reagieren alkalisch und zersetzen sich leicht (CH., *A. ch.* [8] **3**, 518). Die verdünnten Lösungen von Isobrenzschleimsäure und ihren Salzen geben mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, die bei Zusatz von Säuren verschwindet (SIMON, *C. r.* **130**, 256). — Isobrenzschleimsäure reduziert in der Kälte Kupfer- und Silbersalze in saurer und alkalischer Lösung (CH., *C. r.* **133**, 168; *Bl.* [3] **29**, 342). Liefert bei der Einw. von 2 At.-Gew. Brom in Eisessig 4(oder 5)-Brom-isobrenzschleimsäure (S. 439) (CH., *C. r.* **136**, 49; *Bl.* [3] **29**, 404; *A. ch.* [8] **3**, 542). Gibt in alkoh. Lösung beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd x-Jod-isobrenzschleimsäure (S. 439) (CH., *A. ch.* [8] **3**, 547). Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 175° entsteht neben Kohlendioxyd eine Verbindung $C_9H_6O_3$ (s. u.) (CH., *A. ch.* [8] **3**, 548; *C. r.* **137**, 993). Isobrenzschleimsäure wird durch überschüssiges Alkali auch in verd. Lösung zersetzt (CH., *A. ch.* [8] **3**, 549). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Isobrenzschleimsäure in Äther oder Chloroform oder durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf das in Chloroform suspendierte wasserfreie Natriumsalz bildet sich Triisopyromucylphosphat $(C_5H_3O_2\cdot O)_3PO$ (Syst. No. 2508) (CH., *C. r.* **134**, 1439; *A. ch.* [8] **3**, 527). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das in absol. Methylalkohol suspendierte Natriumsalz der Isobrenzschleimsäure entsteht 3-Methoxy-pyron-(2) (Syst. No. 2508) (CH., *C. r.* **137**, 992; *A. ch.* [8] **3**, 525). Isobrenzschleimsäure liefert mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid bei 40—50° 3-Acetoxy-pyron-(2) (Syst. No. 2508), mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei 100° 3-Benzoyloxy-pyron-(2) (Syst. No. 2508) (CH., *C. r.* **134**, 1511; *A. ch.* [8] **3**, 532). Reagiert mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin lediglich unter Bildung von Salzen (CH., *Bl.* [3] **29**, 405; *A. ch.* [8] **3**, 538). Gibt bei 3-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brenzschleimsäurechlorid auf 150° Brenzschleimsäure-isopyromucylester (Syst. No. 2574) (CH., *C. r.* **134**, 1512; *A. ch.* [8] **3**, 537).

Salze: CHAVANNE, *C. r.* **133**, 167; *Bl.* [3] **29**, 342; *A. ch.* [8] **3**, 518. — $NH_4C_5H_3O_3$. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Verliert leicht Ammoniak. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 133—134°. — Hydroxylaminsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (CH., *Bl.* [3] **29**, 405; *A. ch.* [8] **3**, 539). — $NaC_5H_3O_3$. Zerfließliche Blättchen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $KC_5H_3O_3$. Sehr zerfließliche Blättchen (aus Alkohol durch Äther). Löslich in Alkohol. — $Cu(C_5H_3O_3)_2$. *B.* Aus Isobrenzschleimsäure und Kupferacetat-Lösung (CH., *A. ch.* [8] **3**, 522). Ziegelrote Prismen. — Silbersalz. Weißer, in Ammoniak löslicher Niederschlag, der sich in wenigen Sekunden schwärzt. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert im Vakuum bei Zimmertemperatur $2H_2O$, das dritte Mol. nicht ohne Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert beim Trocknen im Vakuum nur $2H_2O$. 1 l Wasser löst 20,6 g. — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert im Vakuum oder bei 110° $4H_2O$, das fünfte Mol. nicht ohne Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_5H_3O_3)_2$. Weißer krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_5H_4O_3 + C_6H_8N_2$. Gelbe Nadeln. F: 78° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich in wäßr. Lösung (CH., *Bl.* [3] **29**, 406; *A. ch.* [8] **3**, 538).

Verbindung $C_9H_6O_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 5 g Isobrenzschleimsäure mit 30 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 175° (CH., *A. ch.* [8] **3**, 548; vgl. *C. r.* **137**, 993). —

Gelbe Nadeln (aus Wasser). Verschiedene Präparate schmelzen teils bei 155—160°, teils bei 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Isobrenzschleimsäure-Derivate, die sich nur von der Enolform $\begin{matrix} HC\cdot CH:C\cdot OH \\ HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ ableiten lassen, s. Syst. No. 2508.

4 oder 5-Brom-isobrenzschleimsäure $C_5H_3O_3Br = \begin{matrix} HC\cdot CHBr\cdot CO \\ HC—O—CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} BrC\cdot CH_2\cdot CO \\ HC—O—CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom in Eisessig auf 1 Mol.-Gew. Isobrenzschleimsäure in Eisessig und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad (CHAVANNE, *C. r.* **136**, 49; *Bl.* [3] **29**, 403; *A. ch.* [8] **3**, 542, 574). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. Ziemlich löslich in Äther, leicht in Alkohol und Wasser in der Hitze, schwer in der Kälte. Ist eine noch schwächere Säure als Isobrenzschleimsäure. Läßt sich in Gegenwart von Phenolphthalein durch Kalilauge titrieren. — Bei der Einw. von Brom + Wasser erhält man je nach den Bedingungen Dibrommaleindialdehyd $C_4H_2O_2Br_2$[1]) (Ergw. Bd. I, S. 411), eine Verbindung $C_5H_4O_4Br_2$ (s. u.), eine Verbindung vom Zersetzungspunkt 111—112° und Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) (CH., *A. ch.* [8] **3**, 551). Bromisobrenzschleimsäure gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° 4 oder 5-Brom-3-acetoxy-pyron-(2) (Syst. No. 2508); beim Kochen mit Benzoylchlorid entsteht 4 oder 5-Brom-3-benzoyloxy-pyron-(2) (Syst. No. 2508). Bildet mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, mit Hydroxylamin kein Oxim. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. — Hydroxylaminsalz $C_5H_3O_3Br + NH_3O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 107—108°, ohne zu schmelzen. Ziemlich löslich in Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_5H_3O_3Br + C_6H_8N_2$. Krystallflitter. F: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Wasser.

Verbindung $C_5H_4O_4Br_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von 3 At.-Gew. Brom in eine wäßr. Suspension von 1 Mol.-Gew. 4 oder 5-Brom-isobrenzschleimsäure bei 0° (CHAVANNE, *A. ch.* [8] **3**, 553, 574). — Krystalle (aus absol. Äther). F: 175° (CH., *Cr.* **153** [1911], 186; *Bl. Soc. chim. Belg.* **25** [1911], 271). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther, Benzol und Chloroform in der Hitze, sehr wenig in der Kälte; besitzt saure Eigenschaften; sehr unbeständig; wird durch siedendes Wasser zersetzt; reduziert energisch; wird in essigsaurer Lösung durch Phenylhydrazin gefällt (CH., *A. ch.* [8] **3**, 554).

x-Jod-isobrenzschleimsäure $C_5H_3O_3I$. *B.* Aus Isobrenzschleimsäure durch abwechselndes Eintragen von Jod und von Quecksilberoxyd in die alkoh. Lösung (CHAVANNE, *A. ch.* [8] **3**, 547). — Gelbe Prismen (aus kaltem Alkohol durch Wasser). F: 150—151°. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften.

3. ***2.6-Dioxo-[1.2-pyran]-dihydrid, Glutaconsäureanhydrid*** $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH:CH \\ OC—O—CO \end{matrix}$. *B.* Bei 40 Minuten langem Kochen von 1 Tl. Glutaconsäure (Bd. II, S. 758) mit 8 Tln. Acetylchlorid (BUCHNER, *B.* **27**, 882). Bei der Destillation von Glutaconsäure unter 12 mm Druck, neben viel unveränderter Glutaconsäure (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 364). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 87° (B.; P., T.). Destilliert unter 15 mm ziemlich unzersetzt bei 152—153° (P., T.). — Löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen und bildet beim Erwärmen mit Soda die Glutaconsäure zurück (B.). Liefert in trocknem Äther beim Erhitzen mit Anilin Glutaconanilsäure (Bd. XII, S. 306) (P., T.).

4. ***4.5-Dioxo-2-methyl-furandihydrid, α-Oxo-γ-methyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} OC—CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-2-methyl-furandihydrid, α-Phenylhydrazono-γ-methyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C—CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin auf β-Brom-α-oxo-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2620) in wäßr. Lösung, neben einem isomeren, bei 177° schmelzenden Phenylhydrazon (S. 440) und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3643); scheidet sich

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHAVANNE, *C. r.* **153**, 187; *Bl. Soc. chim. Belg.* **25**, 272.

nach 1—2-tägigem Stehenlassen aus der Flüssigkeit zuerst aus, während die späteren Krystallisationen auch die beiden anderen Verbindungen enthalten (WOLFF, *A.* **317**, 4, 17). — Gelbrote Nadeln (aus lauwarmem Alkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat blauviolett gefärbt. Geht beim Schmelzen sowie beim anhaltenden Kochen mit Alkohol in das bei 177° schmelzende Isomere über; beim Erwärmen in verdünnter alkoholischer Lösung mit Kaliumcarbonat entsteht 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3).

Isomeres Phenylhydrazon $C_{11}H_{10}O_2N_2$. *B.* Entsteht aus dem α-Phenylhydrazono-γ-methyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton vom Schmelzpunkt 128—129° (S. 439) beim Schmelzen oder anhaltenden Kochen mit Alkohol (WOLFF, *A.* **317**, 18). Neben α-Phenylhydrazono-γ-methyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton (F: 128—129°) und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) beim Stehenlassen der wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und β-Brom-α-oxo-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (W., *A.* **317**, 4, 17). — Hellgelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 177°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat blauviolett gefärbt. Geht beim Kochen mit Sodalösung in 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) über.

5. ***5.2¹-Dioxo-2-methyl-furan-dihydrid-(4.5), 5-Oxo-4.5-dihydro-furfurol*** bezw. ***5-Oxy-2¹-oxo-2-methyl-furan, 5-Oxy-furfurol, δ-Oxy-furfurol***
$C_5H_4O_3$ = H_2C——CH / OC·O·C·CHO bezw. HC——CH / HO·C·O·C·CHO. *B.* Durch Oxydation von Furfurol mit Sulfomonopersäure (CROSS, BEVAN, BRIGGS, *B.* **33**, 3135). — Wurde nur als Phenylhydrazon (s. u.) bezw. als Methylphenylhydrazon (s. u.) isoliert. — Beim Kochen der bei der Oxydation des Furfurols mit Sulfomonopersäure erhaltenen schwefelsauren Lösung entstehen Ameisensäure, Essigsäure (in geringer Menge) und Bernsteinsäure; die Lösung gibt mit Phloroglucin und Salzsäure eine rote Färbung, mit Resorcin nur eine schwache Purpurfärbung.

Phenylhydrazon $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_4H_3O_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155°. Löslich in kaltem verdünntem Ammoniak (C., BE., BR., *B.* **33**, 3135).

Methylphenylhydrazon $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_4H_3O_2\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Wasser). F: 143°. Löslich in kaltem verdünntem Ammoniak (C., BE., BR., *B.* **33**, 3135).

6. ***3.2¹-Dioxo-2-methyl-furandihydrid, 3-Oxo-dihydro-furfurol*** $C_5H_4O_3$ = HC——CO / HC·O·CH·CHO ist desmotrop mit 3-Oxy-2¹-oxo-2-methyl-furan, 3-Oxy-furfurol, Syst. No. 2508.

7. ***2.5-Dioxo-3-methyl-furandihydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid*** $C_5H_4O_3$ = HC═C·CH_3 / OC·O·CO. *B.* Durch Destillation von Citraconsäure (Bd. II, S. 768) (CRASSO, *A.* **34**, 70). Aus Citraconsäure durch Einw. von Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 422) oder durch Kochen in Toluol mit Phosphorpentoxyd (BAKUNIN, *G.* **30** II, 361). Durch schnelles Destillieren von Itaconsäureanhydrid (S. 442) bezw. von Itaconsäure (Bd. II, S. 760) unter gewöhnlichem Druck (CR., *A.* **34**, 65, 68; ANSCHÜTZ, PETRI, *B.* **13**, 1540; FITTIG, *A.* **304**, 122; vgl. auch Organic Syntheses, Vol. XI [New York 1931], S. 28). Durch Erhitzen von Mesaconsäure (Bd. II, S. 763) mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf etwas über 100° (PETRI, *B.* **14**, 1636). Entsteht aus Mesaconsäure auch durch Erhitzen auf 250° unter Abspaltung von Wasser (SWARTS, *J.* **1873**, 579; vgl. PEBAL, *A.* **78**, 131). Bei der Destillation von Citronensäure (Bd. III, S. 556) aus primär gebildetem Itaconsäureanhydrid (AN., *B.* **13**, 1541; AN., BERTRAM, *B.* **37**, 3970). Durch Erhitzen von Anhydroaconitsäure (Syst. No. 2620) auf 250°, aus primär entstandenem Itaconsäureanhydrid (AN., BE., *B.* **37**, 3969). — Bleibt im unterkühlten Zustand lange flüssig, erstarrt leicht beim Impfen mit Itaconsäureanhydrid (AN., *B.* **14**, 2788). F: 7° (AN., *B.* **14**, 2788), 7—8° (H. MEYER), 7,8° (ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 153). Kp: 213—214° (korr.; Zers.) (FITTIG, *A.* **188**, 67), 213,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **53**, 577); Kp_{43}: 122° (AN., *B.* **13**, 1542); Kp_{15}: 99—100° (FRANZ, *M.* **15**, 210). D_4^4: 1,2617; D_{15}^{15}: 1,2504; D_{25}^{25}: 1,2420; $D_{51,45}^{51,45}$: 1,2246; $D_{77,5}^{77,5}$: 1,2119; $D_{90,5}^{90,5}$: 1,2055 (PER., *Soc.* **53**, 577); D_4^0: 1,2649; D_4^{25}: 1,2380 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 222); $D_4^{15,4}$: 1,2500 (AB., V.). Dichten zwischen 12° und 33°: KNOPS, *A.* **248**, 199. $n_\alpha^{15,4}$: 1,4700; $n_D^{15,4}$: 1,4739; $n_\beta^{15,4}$: 1,4840; $n_\gamma^{15,4}$: 1,4928 (AB., V.). $n_\alpha^{21,3}$: 1,4672; $n_D^{21,3}$: 1,4710; $n_\gamma^{21,3}$: 1,4897 (KN.). $n_\alpha^{24,3}$: 1,4657; $n_D^{24,3}$: 1,4697; $n_\beta^{24,3}$: 1,4794 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 352). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: AB., V. Viscosität des Citraconsäureanhydrids: WA., *Ph. Ch.* **55**, 222. Magnetisches Drehungsvermögen: PER., *Soc.* **53**, 576; **69**, 1237. Elektrisches Leitvermögen: WA., *Ph. Ch.* **46**, 174; **54**, 163. Dielektrizitäts-Konstante: WA., *Ph. Ch.* **46**, 174. Leitvermögen von Tetraäthylammoniumjodid in Citraconsäureanhydrid: WA., *Ph. Ch.* **54**, 163.

Zerfällt oberhalb 160° allmählich in Diäthylmaleinsäureanhydrid (S. 451) und Kohlendioxyd (Fi., *A.* **188**, 67; Küster, Haas, *A.* **346**, 17). Verbindet sich mit Wasser zu Citraconsäure; die Hydratisierung verläuft langsamer als die des Itaconsäureanhydrids (An., *B.* **13**, 1542). Bei mehrstündigem Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht Itaconsäure (Bd. II, S. 760) (Fi., *A.* **188**, 72). Läßt man Citraconsäureanhydrid mit einer 10%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht stehen und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so wird Citradichlorbrenzweinsäure erhalten (Michael, Tissot, *J. pr.* [2] **46**, 384). Beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Brom auf 140° (Kekulé, *A. Spl.* **1**, 351) bezw. 150° (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 318) entsteht Bromcitraconsäureanhydrid (s. u.). Bei der Einw. von rauchender Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Citrachlorbrenzweinsäure (Bd. II, S. 640) (Fi., Landolt, *A.* **188**, 83); mit höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht Citrabrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 641) (Fi., L., *A.* **188**, 77; Autenrieth, Pretzell, *B.* **36**, 1271). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid entsteht nach Gerhardt, Chiozza (*A.* **87**, 294; vgl. Strecker, *B.* **15**, 1640) Citraconylchlorid, nach Petri (*B.* **14**, 1635) hauptsächlich Mesaconylchlorid. Citraconsäureanhydrid liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf 108° bis 110° C-Methyl-asparagin (Bd. IV, S. 495) (Piutti, *G.* **28** II, 148; *B.* **31**, 2039). Gibt beim Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid β-Benzoyl-crotonsäure (Bd. X, S. 733) (v. Pechmann, *B.* **15**, 891). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Anilin in trocknem Äther oder Chloroform Citraconanilsäure (Bd. XII, S. 308) (An., *A.* **246**, 116; An., Reuter, *A.* **254**, 135; vgl. indessen Tingle, Bates, *Am. Soc.* **31**, 1236, 1240).

5 oder 2-Oxo-2 oder 5-[4-oxy-phenylimino]-3-methyl-furandihydrid, N-[4-Oxy-phenyl]-citraconisoimid $C_{11}H_9O_3N$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ HO\cdot C_6H_4\cdot N{:}C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. Vgl. hierzu N-[4-Oxy-phenyl]-citraconimid, Syst. No. 3202.

5 oder 2-Oxo-2 oder 5-[4-oxy-3-carboxy-phenylimino]-3-methyl-furandihydrid, N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-citraconisoimid $C_{12}H_9O_5N$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ (HO_2C)(HO)C_6H_3\cdot N{:}C\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. Vgl. hierzu N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-citraconimid, Syst. No. 3202.

Chlor-methyl-maleinsäureanhydrid, Chlorcitraconsäureanhydrid $C_5H_3O_3Cl$ = $\begin{matrix}ClC{=\!=}C\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Citradichlorbrenzweinsäure (Bd. II, S. 640) (Michael, Tissot, *J. pr.* [2] **46**, 385). Beim Erhitzen von Citradichlorbrenzweinsäure oder Mesadichlorbrenzweinsäure (Bd. II, S. 641) mit Wasser, neben anderen Produkten (Mi., Ti.). Bei der trocknen Destillation von Chlorcitramalsäure (Bd. III, S. 444) (Gottlieb, *J. pr.* [2] **8**, 74; Swarts, *J.* **1873**, 583). Aus β-Chlor-α-methyl-β-trichloracetyl-acrylsäure (Bd. III, S. 736) durch Behandeln mit Natronlauge und Ansäuren (Zincke, Fuchs, *B.* **26**, 512). — Sehr flüchtige Blättchen (aus Benzin, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform). Rhombisch bipyramidal (*Groth, Ch. Kr.* **3**, 406, 420). F: 101—102° (Z., F.), 100° (Go.). Siedet unzersetzt bei ca. 212° (Sw.). Löst sich langsam in kaltem Wasser (Go.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (Go.; Sw.). — Gibt in äther. Lösung mit Anilin Chlorcitraconanilsäure (Bd. XII, S. 308) (Anschütz, Meyerfeld, *A.* **295**, 59).

Brom-methyl-maleinsäureanhydrid, Bromcitraconsäureanhydrid $C_5H_3O_3Br$ = $\begin{matrix}BrC{=\!=}C\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit trocknem Brom im geschlossenen Rohr auf 140° (Kekulé, *A. Spl.* **1**, 351) bezw. 150° (Michael, *J. pr.* [2] **52**, 318). Bei der Destillation von Citradibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 642) (Ke., *A. Spl.* **2**, 97, 106) oder von Mesadibrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 642) (Morawski, *J. pr.* [2] **11**, 469). Aus Mesadibrombrenzweinsäure beim Kochen mit 5 Tln. Wasser, neben anderen Produkten (Fittig, Krusemark, *A.* **206**, 16). Man erhitzt 10 g Brenzweinsäure (Bd. II, S. 637), 8 ccm Brom und 10 ccm Wasser 42 Stdn. auf 120° (Bourgoin, *Bl.* [2] **28**, 99; vgl. auch Lagermarck, *Z.* **1870**, 299; Fi., Kru., *A.* **206**, 18). Durch Einw. von Brom bei Gegenwart von Eisen auf Mesaconylchlorid (Bd. II, S. 767) (Vandevelde, *C.* **1900** I, 404). Entsteht auch beim Destillieren von Brommesaconsäure (Bd. II, 768) (Lossen, Gerlach, *B.* **27**, 1855). Beim Eintragen von 1 Tl. 2.4.5-Tribrom-3-methyl-thiophen (S. 38) in 10 Tle. auf —18° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,52) (Angeli, Ciamician, *B.* **24**, 76). — Sechsseitige Tafeln (aus konz. Bromwasserstoffsäure), Blätter (aus Äther oder Schwefelkohlenstoff). F: 99—100° (Fi., Kru.), 100—101° (An., Ci.; An., *G.* **22** II, 26). Kp: 220° (La.), ca. 225° (Ke.), 235—238° (korr.; Zers.) (Mi., *J. pr.* [2] **52**, 318). Mit Wasserdampf flüchtig (La.). D_4^{0}: 1,935 (Bou.). Wenig löslich in Chloroform, leicht löslich in heißem Schwefelkohlenstoff,

sehr leicht in Alkohol und Äther (Bou.). Langsam löslich in kaltem, rasch in heißem Wasser unter Bildung von Bromcitraconsäure (Bd. II, S. 771), die jedoch schon beim Abdampfen der wäßr. Lösung wieder in das Anhydrid übergeht (La.; Angeli, *G.* **22** II, 26). — Gibt bei Einw. von Natriumamalgam und Wasser Brenzweinsäure (La., *Z.* **1870**, 301). Beim Behandeln in wäßr. Lösung mit Zinkspänen erhält man Brenzweinsäure und Mesaconsäure (Bd. II, 763) (Mi., *J. pr.* [2] **52**, 318).

8. ***2.5-Dioxo-3-methylen-furantetrahydrid, Methylenbernsteinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid*** $C_5H_4O_3$ = $\begin{array}{c}H_2C\text{——}C{:}CH_2\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus Itaconsäure (Bd. II, S. 760) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 80° (Fittig, Bock, *A.* **331**, 174), durch Erwärmen mit Acetylchlorid (Anschütz, Petri, *B.* **13**, 1539; Abati, Vergari, *G.* **39** II, 154), durch Einw. von Thionylchlorid (H. Meyer, *M.* **22**, 422) oder durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf die Lösung in Toluol (Bakunin, *G.* **30** II, 361). Bildet sich auch beim Erwärmen von itaconsaurem Silber mit Acetylchlorid in Äther (Markownikow, *B.* **13**, 1844). Man destilliert Citronensäure (Bd. III, S. 556) möglichst schnell unter Vermeidung von Überhitzung (An., *B.* **13**, 1542; An., Bertram, *B.* **37**, 3970; vgl. auch Crasso, *A.* **34**, 63; Swarts, *J.* **1873**, 579; Organic Syntheses, Vol. XI [New York 1931], S. 70). Durch Destillieren von Anhydroaconitsäure (Syst. No. 2620) im Vakuum (An., Be., *B.* **37**, 3969). — Säulen (aus Eisessig), Prismen (aus Äther oder Chloroform). Rhombisch bipyramidal (Bodewig, *J.* **1881**, 732; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 406, 418). F: 64—65° (Ab., V.), 68° (An., P.), 68,5° (Mar.). Siedet unter ca. 30 mm Druck unzersetzt bei 139—140° (An., P.). Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in kaltem Äther (Mar.; An., P.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 481,8 Cal., bei konstantem Vol.: 482,1 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 419). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: Ab., V., *G.* **39** II, 154. — Wandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid (S. 440) um (An., P.; vgl. Fi., *A.* **304**, 122). Verbindet sich mit Wasser (rascher als Citraconsäureanhydrid) zu Itaconsäure (An., P.; An.). Bei der Einw. von trocknem Bromwasserstoff auf die Lösung von Itaconsäureanhydrid in Chloroform entsteht Itabrombrenzweinsäureanhydrid (S. 415) und etwas Itabrombrenzweinsäure (Bd. II, S. 641) (Ilski, Ж. **37**, 117; *C.* **1905** I, 1312). Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Itaconsäureanhydrid unter Druck: Rossi, *G.* **36** II, 864. Vereinigt sich mit Methylalkohol zu Itaconsäure-monomethylester (Bd. II, S. 762) (An., Drugman, *B.* **30**, 2651). Liefert mit Anilin in Äther Itaconsäuremonoanilid (Bd. XII, S. 306) (An., Reuter, *A.* **254**, 140).

9. ***[Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_5H_4O_3 = H_2C\langle\begin{array}{l}CH\cdot CO\\ CH\cdot CO\end{array}\rangle O$. Zur Konstitution vgl. Perkin, *Soc.* **87**, 359; Guthzeit, Lobeck, *J. pr.* [2] **77**, 53. — *B.* Beim Erhitzen von Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2) (Bd. IX, S. 971) auf 184—190° (Conrad, Guthzeit, *B.* **17**, 1187). Beim Erhitzen von Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (Bd. IX, S. 990) auf 200—230° (Gu., Dressel, *A.* **256**, 197), neben trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 723) (Gregory, Perkin, *Soc.* **83**, 784; Gu., Lo., *J. pr.* [2] **77**, 53). Durch Erhitzen der trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200° und nachfolgendes Destillieren (Gr., Pe.). Beim Erhitzen des Silbersalzes der trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Buchner, Papendieck, *A.* **284**, 216). — Nadeln. F: 57° (Co., Gu., *B.* **17**, 1187; Gu., Lo.), 59° (Bu., *B.* **23**, 705), 60° (Gr., Pe.). Leicht löslich in Äther, löslich in Toluol, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser (Gr., Pe.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 723) (Co., Gu.; Gu., D.; Gr., Pe.; Gu., Lo.). Reagiert in Benzollösung mit Anilin unter Bildung von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monoanilid (Bd. XII, S. 308) (Gr., Pe.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***4.6-Dioxo-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Triacetsäurelacton*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{array}{c}H_2C\cdot CO\cdot CH\\ OC\text{—}O\text{—}C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Tl. Dehydracetsäure (S. 559) mit 3 Tln. 90%iger Schwefelsäure auf 130°; man gießt in 4 Tle. kaltes Wasser (Collie, *Soc.* **59**, 609). — Nadeln (aus Wasser). F: 188—189° (korr.); leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther (Co., *Soc.* **59**, 609). Absorptionsspektrum: Baly, Co., Watson, *Soc.* **95**, 151. — Zeigt saure Reaktion gegen Lackmus (Co., *Soc.* **59**, 610). Färbt sich mit Eisenchlorid rot (Tamburello, *C.* **1905** I, 348; Ta., Carapelle, *G.* **37** I, 564). Mit Brom in Eisessig entsteht x-Brom-triacet-

säurelacton (s. u.) (Co., *Soc.* **59**, 612). Liefert, in Äther suspendiert, mit nitrosen Dämpfen ein bei 165—166° sich explosionsartig zersetzendes Nitroderivat (s. u.) (Ta.; Ta., Ca.). Gibt mit kalt gehaltener Salpeterschwefelsäure ein bei 210—212° schmelzendes Nitroderivat (s. u.) (Co., *Soc.* **59**, 616). Wird von verd. Schwefelsäure beim Kochen in Kohlendioxyd und Acetylaceton gespalten (Co., *Soc.* **59**, 616). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 100° entsteht 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin (Syst. No. 3134) (Co., Myers, *Soc.* **61**, 721; vgl. Co., *Soc.* **59**, 617). Triacetsäurelacton verbindet sich mit Hydroxylamin zu Triacetsäure-monoxim (Bd. III, S. 751) (Co., *Soc.* **59**, 614). Wird durch konz. Natronlauge in Kohlendioxyd, Aceton und Essigsäure zerlegt (Co., *Soc.* **59**, 614). Bei der Einw. von Diazomethan auf Triacetsäurelacton (Ta.; Ta., Ca.) oder bei Behandlung des Silbersalzes des Triacetsäurelactons mit Methyljodid in Methylalkohol (Sproxton, *Soc.* **89**, 1189) entsteht der Methyläther der Enolform des Triacetsäurelactons (Syst. No. 2508). Triacetsäurelacton gibt beim Erhitzen mit reinem wasserfreiem Alkohol im Druckrohr auf 100—110° Triacetsäure-äthylester (Bd. III, S. 751) (Sp.). Reagiert in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Formaldehyd unter Bildung von Methylen-bis-triacetsäurelacton $\begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot CH—CH_2—HC\cdot CO\cdot CH\\ CH_3\cdot C—O—CO \qquad OC—O—C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 2797) (Dieckmann, Breest, *B.* **37**, 3391). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (Co., *Soc.* **77**, 976) oder von Natriumacetat oder Pyridin (D., Br., *B.* **37**, 3388, 3390) Dehydracetsäure. Läßt sich durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Acetylchlorid und nachfolgende Destillation im Vakuum in das Anhydrid $\begin{array}{l}O\cdot C(CH_3):CH \quad HC:C(CH_3)\cdot O\\ OC—CH=C—O—C=CH—CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot CH \quad HC\cdot CO\cdot CH\\ CH_3\cdot C—O—C—O—C—O—C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 2508) überführen (D., Br., *B.* **37**, 3388). Gibt mit Acetessigester in absol. Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff die Verbindung $\begin{array}{l}HC:C(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot O\\ OC—O—C\cdot CH:C\cdot CH_3\end{array}$ oder $\begin{array}{l}HC:C(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot CH\\ OC—O—C—O—C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 2763); beim Erhitzen mit β-Imino-buttersäure-äthylester (bezw. β-Amino-crotonsäure-äthylester, Bd. III, S. 654) in Eisessig bis fast zum Sieden entsteht dieselbe Verbindung, neben einer Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot HC\cdot CO\cdot CH\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OC—O—C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 2622) (Fleischmann, *Soc.* **91**, 250). Mit Phenylisocyanat und Natriumacetat auf dem Wasserbad entsteht das Anilid des Carboxy-triacetsäurelactons $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot CH\\ \quad OC—O—C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 2620) (D., Br., *B.* **37**, 3391). Triacetsäurelacton gibt mit Benzoldiazoniumacetat 4.6-Dioxo-5-phenylhydrazono-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO\cdot CH\\ \quad OC—O—C\cdot CH_3\end{array}$ (S. 558) (Ta.; Ta., Ca.). — $AgC_6H_5O_3$. Körniger Niederschlag (Co., *Soc.* **59**, 610). — $KC_6H_5O_3$ (über Schwefelsäure im Vakuum). Krystalliner Niederschlag (aus Alkohol + Äther) (Co., *Soc.* **59**, 611). — $Ba(C_6H_5O_3)_2$ (bei 130°) (Co., *Soc.* **59**, 611).

Eine von Triacetsäurelacton verschiedene Verbindung $C_6H_6O_3$, der die Formel $\begin{array}{l}HC:C(OH)\cdot CH\\ OC—O—C\cdot CH_3\end{array}$ zugeschrieben wurde, s. Bd. III, S. 829.

Alkyläther und Anhydrid der Enolform des Triacetsäurelactons s. Syst. No. 2508.

x-Brom-triacetsäurelacton $C_6H_5O_3Br$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung des Triacetsäurelactons in Eisessig mit Brom (Collie, *Soc.* **59**, 612; vgl. Tamburello, *C.* **1905** I, 348). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 200° (Co.). — Entwickelt beim Kochen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure Bromaceton; wird durch kochende Natronlauge zur Säure aufgespalten, aber nicht zersetzt (Co.). Mit Baryt entsteht das Bariumsalz der x-Brom-triacetsäure (Bd. III, S. 751) $Ba(C_6H_6O_4Br)_2 + H_2O$, das bei 130° in das Bariumsalz des x-Brom-triacetsäurelactons $Ba(C_6H_4O_3Br)_2$ übergeht (Co.). x-Brom-triacetsäurelacton liefert mit Diazomethan einen Methyläther (Syst. No. 2508) (T.; T., Carapelle, *G.* **37** I, 567).

x-Nitro-triacetsäurelacton vom Schmelzpunkt 210—212° $C_6H_5O_5N$. *B.* Durch Lösen des Triacetsäurelactons in kaltgehaltener Salpeterschwefelsäure (Collie, *Soc.* **59**, 616). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 210—212° (korr.).

x-Nitro-triacetsäurelacton vom Zersetzungspunkt 165—166° (vielleicht Nitrat der Enolform des Triacetsäurelactons. Redaktion dieses Handbuches) $C_6H_5O_5N$. *B.* Entsteht beim Leiten von nitrosen Gasen in die kalte absolut-ätherische Suspension von Triacetsäurelacton (Tamburello, *C.* **1905** I, 348; T., Carapelle, *G.* **37** I, 566). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 165—166° unter leichter Explosion.

2. ***3.4-Dioxo-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid*** bezw. ***3-Oxy-4-oxo-2-methyl-[1.4-pyran], 3-Oxy-2-methyl-pyron-(4)*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot CO \\ \| \quad\quad\quad | \\ HC{-}O{-}CH\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ \| \quad\quad\quad \| \\ HC{-}O{-}C\cdot CH_3\end{array}$, ***2-Methyl-pyromekonsäure, Maltol*** (Larixinsäure). Zur Konstitution vgl. PERATONER, TAMBURELLO, *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 37. — *V.* In der Rinde von dünnen Zweigen der Lärche (Pinus Larix L.) und in der Stammrinde von höchstens 20—30 Jahre alten Bäumen der Lärche (STENHOUSE, *A.* **123**, 191; vgl. PERATONER, TAMBURELLO, *B.* **36**, 3407). In den Nadeln der Weißtanne (Abies alba Mill.), die im April und Mai gesammelt sind (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 1804; *C.* **1902** I, 214). — *B.* Entsteht beim Rösten von Malz und findet sich in den Kondensaten der Röstdämpfe, die bei der Malzkaffeefabrikation entstehen (BRAND, *B.* **27**, 807; KILIANI, BAZLEN, *B.* **27**, 3116). — *Darst.* Man erwärmt Lärchenrinde mit der vierfachen Menge Wasser 24 Stdn. auf dem Wasserbad, schüttelt den filtrierten Auszug wiederholt mit Chloroform aus, krystallisiert den Chloroformrückstand aus 50%igem Alkohol um, sublimiert die Krystalle im Vakuum bei 110° bis 120°, preßt sie ab und wiederholt das Umkrystallisieren und Sublimieren (PE., TA., *B.* **36**, 3407; vgl. PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 35). Frische Nadeln der Weißtanne werden bei 30—40° getrocknet, möglichst fein gemahlen und mit der 4—5-fachen Menge Wasser 24 Stunden stehen gelassen; das Filtrat schüttelt man 3—4mal mit Chloroform aus, engt die Chloroformlösung stark ein und krystallisiert die sich abscheidenden rot gefärbten Nadeln aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um (FEU., *B.* **34**, 1804). Darstellung aus den Kondensaten der Malzkaffeefabrikation: KI., BA. — Ist dimorph (STEINMETZ, *Z. Kr.* **55** [1915—1920], 377; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 640, 643). Aus Chloroform krystallisiert eine monoklin prismatische Form (STEINM.; vgl. MILLER, *A.* **123**, 193; OSANN, *B.* **28**, 34), aus 50%igem Alkohol krystallisiert eine rhombisch bipyramidale Form neben der monoklin prismatischen Form (STEINM.). F: 159° (BR.; FEU., *B.* **34**, 1805; PE., TA., *B.* **36**, 3408). Sublimiert schon bei 93°; mit Wasserdampf leicht flüchtig (STEN.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und in heißem Wasser (STEN.; BR.). 1 Tl. löst sich in 87,88 Tln. Wasser von 15° (STEN.). Löst sich in Natronlauge und wird aus der Lösung durch Kohlendioxyd gefällt (BR.). Die farblose Lösung in Natronlauge bräunt sich rasch (FEU., *B.* **34**, 1805). Reagiert schwach sauer gegen Lackmus (STEN.; KI., BA.). Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (STEN.; FEU., *B.* **34**, 1805). Das Ammoniumsalz verliert beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vakuum (STEN.) oder an der Luft (KI., BA.) alles Ammoniak. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (STEN.; BR.). Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme (BR.; PE., TA., *B.* **36**, 3409). Mit Kaliumpermanganat, wie auch beim Erhitzen mit Silberoxyd entstehen Essigsäure und Kohlendioxyd (KI., BA.). Maltol wird beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) oder konz. Schwefelsäure nicht verändert (KI., BA.). Mit Jod und Natronlauge bildet sich Jodoform (FEU., *B.* **34**, 1805). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BR.). Reagiert nicht mit Amylnitrit, Benzoldiazoniumacetat, Sulfurylchlorid und Jodsäure (PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 41). Gibt mit Diazomethan in Äther Maltol-methyläther (Syst. No. 2508) (PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 41). Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KI., BA.) oder Pyridin (FEU., *B.* **34**, 1805) Maltol-benzoat (Syst. No. 2508). Gibt mit Phenylisocyanat den Carbanilsäureester des Maltols (Syst. No. 2508) (PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 42). — $Cu(C_6H_5O_3)_2$. Grüne Nädelchen (KI., BA.). — $Ca(C_6H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (KI., BA.). — Bariumsalz: STEN.; KI., BA. — $Zn(C_6H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln und Prismen. Verliert im Vakuum langsam $2^1/_2$ Mol. Wasser (KI., BA.).

Maltol-Derivate, die sich nur von der Enolform $\begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ \| \quad\quad\quad \| \\ HC{-}O{-}C\cdot CH_3\end{array}$ ableiten lassen, s. Syst. No. 2508.

3. ***2.6-Dioxo-3-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6), [α-Methyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{array}{l}HC{:}CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ OC{-}O{-}CO\end{array}$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von cis- oder trans-α-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 775) mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (FEIST, POMME, *A.* **370**, 69). — Nadeln (aus absol. Äther). F: 85°. Leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer löslich in absol. Äther. — Wird beim Aufbewahren an feuchter Luft in die cis-α-Methyl-glutaconsäure übergeführt. Gibt in Sodalösung in Gegenwart von Casein cis-α-Methyl-glutaconsäure; in Abwesenheit von Casein entsteht vorwiegend trans-α-Methyl-glutaconsäure (unter Umlagerung der zunächst entstandenen cis-Form). Liefert mit der äquimolekularen Menge Anilin α-Methyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 308).

4. ***2.6-Dioxo-4-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid, [β-Methyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3):CH \\ OC-O-CO \end{matrix}$. *B.* Aus cis-β-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 777) beim Erhitzen auf 180° (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1691; vgl. GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 111). Aus cis-β-Methyl-glutaconsäure (G.; R., TH.) oder trans-β-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 777) (G.) durch Kochen mit Acetylchlorid. — Nadeln (aus Petroläther) oder Schuppen (aus Chloroform). F: 86° (G.; R., TH.). — Gibt mit Anilin in Benzol β-Methyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 308) (R., TH.).

5. ***2.5-Dioxo-3-äthyl-furandihydrid, Äthylmaleinsäureanhydrid, Methylcitraconsäureanhydrid*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{matrix} HC=C\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylmaleinsäure (Bd. II, S. 778) (FITTIG, FRÄNKEL, *A.* **255**, 34) mit Acetylchlorid auf 105° bis 110° (SSEMENOW, Ж. **23**, 434). — Flüssig. Kp_{66}: 142° (Ss.).

6. ***2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-furandihydrid, Dimethylmaleinsäure-anhydrid, Pyrocinchonsäureanhydrid*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C=C\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Siehe im Artikel Dimethylmaleinsäure, Bd. II, S. 780. — Blättchen (aus Benzol, Äther oder Chloroform), Tafeln (aus Aceton) von süßem, hinterher brennendem Geschmack (WEIDEL, *A.* **173**, 107; OTTO, BECKURTS, *B.* **18**, 831). Rhombisch (BREZINA, *M.* **3**, 609; FOCK, *B.* **18**, 831; *Z. Kr.* **7**, 48). F: 96° (ROSER, *B.* **15**, 1319; ROGERSON, THORPE, *Soc.* **89**, 643), 95,5° (O., BECK., *B.* **18**, 831), 95,1° (WEIDEL, BRIX, *M.* **3**, 608). Kp: 223° (ROSER, *B.* **15**, 1319), 220—225° (ROG., TH.). Sublimiert sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft (ROSER, *B.* **15**, 1318). Mit Wasserdampf flüchtig (WEI.). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Äther und Alkohol (ROSER, *B.* **15**, 1319), Chloroform und Benzol (O., BECK., *B.* **18**, 831). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 498. Brechungsvermögen in benzolischer Lösung: ANDERLINI, *G.* **25** II, 142. — Wird von konz. Salpetersäure nicht angegriffen (ROSER, *B.* **15**, 1319). Wird von Chromschwefelsäure glatt zu Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert (WEI.; ROSER, *B.* **15**, 1319; O., BECK., *B.* **18**, 835). Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure (WEI.). Durch Lösen von Dimethylmaleinsäureanhydrid in Alkalien und Behandeln der Lösung mit Natriumamalgam erhält man die beiden diastereoisomeren Formen der symm. Dimethyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 665, 667) (WEI.; WEI., BRIX; O., BECK., *B.* **18**, 842; O., RÖSSING, *B.* **20**, 2738, 2742; vgl. FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 176). Diese entstehen auch aus Dimethylmaleinsäureanhydrid bei Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure (RACH, *A.* **234**, 52; vgl. BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 644) sowie beim Erhitzen mit 52°/₀iger Jodwasserstoffsäure im Druckrohr auf 180° (ROSER, *B.* **15**, 2013) oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,905) im Druckrohr auf 220° (O., BECK., *B.* **18**, 838; O., RÖ.; vgl. FI., KE.). Beim Behandeln von Dimethylmaleinsäureanhydrid in sehr verd. Alkohol mit metallischem Zink entsteht die höherschmelzende Form der symm. Dimethylbernsteinsäure (O., BECK., *B.* **18**, 844). Dimethylmaleinsäureanhydrid gibt mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff [α.α'-Dichlor-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid (S. 418) (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 382). Erwärmt man Dimethylmaleinsäureanhydrid mit 2 At.-Gew. Brom in Gegenwart von Wasser und erhitzt dann die Mischung mit einer weiteren Menge Brom im Druckrohr auf 100°, so erhält man Dibromessigsäure (WEI., BRIX). Dimethylmaleinsäureanhydrid wird von Alkalien zu Dimethylmaleinsäure aufgespalten (O., BECK., *B.* **18**, 830; vgl. WA., *Ph. Ch.* **8**, 498). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Dimethylfumarsäure (Bd. II, S. 781) und α-Methyl-itaconsäure (Bd. II, S. 780) (FITTIG, *B.* **29**, 1842; FI., KE., *A.* **304**, 158). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf dem Wasserbade (RACH, *A.* **234**, 48) oder mit einer konz. Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf ca. 100° (WEI., BRIX; O., BECK., *B.* **18**, 835; ROSSI, *G.* **36** II, 862) Dimethylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202). Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einw. von flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei gewöhnlicher Temperatur (ROSSI, *G.* **36** II, 863). — Dimethylmaleinsäureanhydrid gibt mit Alkohol und Chlorwasserstoff Dimethylmaleinsäurediäthylester (ROSER, *B.* **15**, 1319). Reagiert mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform unter Bildung von Dimethylmaleinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 308) (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **42**, 301). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 180—190° Dimethylmaleinsäureanil (Syst. No. 3202) (RACH). Dimethylmaleinsäureanhydrid gibt mit 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) beim Verschmelzen im Kohlendioxydstrom oder beim Vermischen der alkoh. Lösungen die Verbindung $C_{12}H_{12}O_2N_2$ (S. 446); aus 2 Mol.-Gew. Dimethylmaleinsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin erhält man o-Phenylen-bis-dimethylmaleinsäureimid $C_6H_4\left[N\begin{matrix} \diagup CO\cdot C\cdot CH_3 \\ \diagdown CO\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 3202) (ROSSI,

2. *3.4-Dioxo-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid* bezw. *3-Oxy-4-oxo-2-methyl-[1.4-pyran], 3-Oxy-2-methyl-pyron-(4)* $C_6H_6O_3$ = HC·CO·CO / HC—O—CH·CH_3 bezw. HC·CO·C·OH / HC—O—C·CH_3, *2-Methyl-pyromekonsäure, Maltol* (Larixinsäure). Zur Konstitution vgl. PERATONER, TAMBURELLO, *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 37. — *V.* In der Rinde von dünnen Zweigen der Lärche (Pinus Larix L.) und in der Stammrinde von höchstens 20—30 Jahre alten Bäumen der Lärche (STENHOUSE, *A.* **123**, 191; vgl. PERATONER, TAMBURELLO, *B.* **36**, 3407). In den Nadeln der Weißtanne (Abies alba Mill.), die im April und Mai gesammelt sind (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 1804; *C.* **1902** I, 214). — *B.* Entsteht beim Rösten von Malz und findet sich in den Kondensaten der Röstdämpfe, die bei der Malzkaffeefabrikation entstehen (BRAND, *B.* **27**, 807; KILIANI, BAZLEN, *B.* **27**, 3116). — *Darst.* Man erwärmt Lärchenrinde mit der vierfachen Menge Wasser 24 Stdn. auf dem Wasserbad, schüttelt den filtrierten Auszug wiederholt mit Chloroform aus, krystallisiert den Chloroformrückstand aus $50^0/_0$igem Alkohol um, sublimiert die Krystalle im Vakuum bei 110° bis 120°, preßt sie ab und wiederholt das Umkrystallisieren und Sublimieren (PE., TA., *B.* **36**, 3407; vgl. PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 35). Frische Nadeln der Weißtanne werden bei 30—40° getrocknet, möglichst fein gemahlen und mit der 4—5-fachen Menge Wasser 24 Stunden stehen gelassen; das Filtrat schüttelt man 3—4mal mit Chloroform aus, engt die Chloroformlösung stark ein und krystallisiert die sich abscheidenden rot gefärbten Nadeln aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um (FEU., *B.* **34**, 1804). Darstellung aus den Kondensaten der Malzkaffeefabrikation: KI., BA. — Ist dimorph (STEINMETZ, *Z. Kr.* **55** [1915—1920], 377; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 640, 643). Aus Chloroform krystallisiert eine monoklin prismatische Form (STEINM.; vgl. MILLER, *A.* **123**, 193; OSANN, *B.* **28**, 34), aus $50^0/_0$igem Alkohol krystallisiert eine rhombisch bipyramidale Form neben der monoklin prismatischen Form (STEINM.). F: 159° (BR.; FEU., *B.* **34**, 1805; PE., TA., *B.* **36**, 3408). Sublimiert schon bei 93°; mit Wasserdampf leicht flüchtig (STEN.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und in heißem Wasser (STEN.; BR.). 1 Tl. löst sich in 87,88 Tln. Wasser von 15° (STEN.). Löst sich in Natronlauge und wird aus der Lösung durch Kohlendioxyd gefällt (BR.). Die farblose Lösung in Natronlauge bräunt sich rasch (FEU., *B.* **34**, 1805). Reagiert schwach sauer gegen Lackmus (STEN.; KI., BA.). Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (STEN.; FEU., *B.* **34**, 1805). Das Ammoniumsalz verliert beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vakuum (STEN.) oder an der Luft (KI., BA.) alles Ammoniak. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (STEN.; BR.). Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme (BR.; PE., TA., *B.* **36**, 3409). Mit Kaliumpermanganat, wie auch beim Erhitzen mit Silberoxyd entstehen Essigsäure und Kohlendioxyd (KI., BA.). Maltol wird beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) oder konz. Schwefelsäure nicht verändert (KI., BA.). Mit Jod und Natronlauge bildet sich Jodoform (FEU., *B.* **34**, 1805). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BR.). Reagiert nicht mit Amylnitrit, Benzoldiazoniumacetat, Sulfurylchlorid und Jodsäure (PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 41). Gibt mit Diazomethan in Äther Maltol-methyläther (Syst. No. 2508) (PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 41). Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KI., BA.) oder Pyridin (FEU., *B.* **34**, 1805) Maltol-benzoat (Syst. No. 2508). Gibt mit Phenylisocyanat den Carbanilsäureester des Maltols (Syst. No. 2508) (PE., TA., *C.* **1905** II, 680; *G.* **36** I, 42). — $Cu(C_6H_5O_3)_2$. Grüne Nädelchen (KI., BA.). — $Ca(C_6H_5O_3)_2 + 5 H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (KI., BA.). — Bariumsalz: STEN.; KI., BA. — $Zn(C_6H_5O_3)_2 + 3 H_2O$. Nadeln und Prismen. Verliert im Vakuum langsam $2^1/_2$ Mol. Wasser (KI., BA.).

Maltol-Derivate, die sich nur von der Enolform HC·CO·C·OH / HC—O—C·CH_3 ableiten lassen, s. Syst. No. 2508.

3. *2.6-Dioxo-3-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6), [α-Methyl-glutaconsäure]-anhydrid* $C_6H_6O_3$ = HC:CH·CH·CH_3 / OC—O—CO. *B.* Beim Zusammenschmelzen von cis- oder trans-α-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 775) mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (FEIST, POMME, *A.* **370**, 69). — Nadeln (aus absol. Äther). F: 85°. Leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer löslich in absol. Äther. — Wird beim Aufbewahren an feuchter Luft in die cis-α-Methyl-glutaconsäure übergeführt. Gibt in Sodalösung in Gegenwart von Casein cis-α-Methyl-glutaconsäure; in Abwesenheit von Casein entsteht vorwiegend trans-α-Methyl-glutaconsäure (unter Umlagerung der zunächst entstandenen cis-Form). Liefert mit der äquimolekularen Menge Anilin α-Methyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 308).

4. ***2.6-Dioxo-4-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid, [β-Methyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{array}{c}H_2C\cdot C(CH_3):CH\\ OC—O—CO\end{array}$. *B.* Aus cis-β-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 777) beim Erhitzen auf 180° (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1691; vgl. GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 111). Aus cis-β-Methyl-glutaconsäure (G.; R., TH.) oder trans-β-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 777) (G.) durch Kochen mit Acetylchlorid. — Nadeln (aus Petroläther) oder Schuppen (aus Chloroform). F: 86° (G.; R., TH.). — Gibt mit Anilin in Benzol β-Methyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 308) (R., TH.).

5. ***2.5-Dioxo-3-äthyl-furandihydrid, Äthylmaleinsäureanhydrid, Methylcitraconsäureanhydrid*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{array}{c}HC=C\cdot C_2H_5\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylmaleinsäure (Bd. II, S. 778) (FITTIG, FRÄNKEL, *A.* **255**, 34) mit Acetylchlorid auf 105° bis 110° (SSEMENOW, Ж. **23**, 434). — Flüssig. Kp_{66}: 142° (Ss.).

6. ***2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-furandihydrid, Dimethylmaleinsäure-anhydrid, Pyrocinchonsäureanhydrid*** $C_6H_6O_3$ = $\begin{array}{c}CH_3\cdot C=C\cdot CH_3\\ OC\cdot O\cdot CO\end{array}$. *B.* Siehe im Artikel Dimethylmaleinsäure, Bd. II, S. 780. — Blättchen (aus Benzol, Äther oder Chloroform), Tafeln (aus Aceton) von süßem, hinterher brennendem Geschmack (WEIDEL, *A.* **173**, 107; OTTO, BECKURTS, *B.* **18**, 831). Rhombisch (BREZINA, *M.* **3**, 609; FOCK, *B.* **18**, 831; *Z. Kr.* **7**, 48). F: 96° (ROSER, *B.* **15**, 1319; ROGERSON, THORPE, *Soc.* **89**, 643), 95,5° (O., BECK., *B.* **18**, 831), 95,1° (WEIDEL, BRIX, *M.* **3**, 608). Kp: 223° (ROSER, *B.* **15**, 1319), 220—225° (ROG., TH.). Sublimiert sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft (ROSER, *B.* **15**, 1318). Mit Wasserdampf flüchtig (WEI.). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Äther und Alkohol (ROSER, *B.* **15**, 1319), Chloroform und Benzol (O., BECK., *B.* **18**, 831). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 498. Brechungsvermögen in benzolischer Lösung: ANDERLINI, *G.* **25** II, 142. — Wird von konz. Salpetersäure nicht angegriffen (ROSER, *B.* **15**, 1319). Wird von Chromschwefelsäure glatt zu Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert (WEI.; ROSER, *B.* **15**, 1319; O., BECK., *B.* **18**, 835). Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure (WEI.). Durch Lösen von Dimethylmaleinsäureanhydrid in Alkalien und Behandeln der Lösung mit Natriumamalgam erhält man die beiden diastereoisomeren Formen der symm. Dimethyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 665, 667) (WEI.; WEI., BRIX; O., BECK., *B.* **18**, 842; O., RÖSSING, *B.* **20**, 2738, 2742; vgl. FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 176). Diese entstehen auch aus Dimethylmaleinsäureanhydrid bei Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure (RACH, *A.* **234**, 52; vgl. BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 644) sowie beim Erhitzen mit 52%iger Jodwasserstoffsäure im Druckrohr auf 180° (ROSER, *B.* **15**, 2013) oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,905) im Druckrohr auf 220° (O., BECK., *B.* **18**, 838; O., RÖ.; vgl. FI., KE.). Beim Behandeln von Dimethylmaleinsäureanhydrid in sehr verd. Alkohol mit metallischem Zink entsteht die höherschmelzende Form der symm. Dimethylbernsteinsäure (O., BECK., *B.* **18**, 844). Dimethylmaleinsäureanhydrid gibt mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff [α.α'-Dichlor-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid (S. 418) (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 382). Erwärmt man Dimethylmaleinsäureanhydrid mit 2 At.-Gew. Brom in Gegenwart von Wasser und erhitzt dann die Mischung mit einer weiteren Menge Brom im Druckrohr auf 100°, so erhält man Dibromessigsäure (WEI., BRIX). Dimethylmaleinsäureanhydrid wird von Alkalien zu Dimethylmaleinsäure aufgespalten (O., BECK., *B.* **18**, 830; vgl. WA., *Ph. Ch.* **8**, 498). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Dimethylfumarsäure (Bd. II, S. 781) und α-Methyl-itaconsäure (Bd. II, S. 780) (FITTIG, *B.* **29**, 1842; FI., KE., *A.* **304**, 158). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf dem Wasserbade (RACH, *A.* **234**, 48) oder mit einer konz. Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf ca. 100° (WEI., BRIX; O., BECK., *B.* **18**, 835; ROSSI, *G.* **36** II, 862) Dimethylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202). Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einw. von flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei gewöhnlicher Temperatur (ROSSI, *G.* **36** II, 863). — Dimethylmaleinsäureanhydrid gibt mit Alkohol und Chlorwasserstoff Dimethylmaleinsäurediäthylester (ROSER, *B.* **15**, 1319). Reagiert mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform unter Bildung von Dimethylmaleinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 308) (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **42**, 301). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 180—190° Dimethylmaleinsäureanil (Syst. No. 3202) (RACH). Dimethylmaleinsäureanhydrid gibt mit 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) beim Verschmelzen im Kohlendioxydstrom oder beim Vermischen der alkoh. Lösungen die Verbindung $C_{12}H_{12}O_2N_2$ (S. 446); aus 2 Mol.-Gew. Dimethylmaleinsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin erhält man o-Phenylen-bis-dimethylmaleinsäureimid $C_6H_4\left[N\begin{array}{l}CO\cdot C\cdot CH_3\\ CO\cdot C\cdot CH_3\end{array}\right]_2$ (Syst. No. 3202) (ROSSI.

G. **34** II, 444, 446, 449). Dimethylmaleinsäureanhydrid liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur das Phenylhydrazinsalz des Dimethylmaleinsäure-mono-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 274) (O., HOLST, *J. pr.* [2] **42**, 68).

Verbindung $C_{12}H_{12}O_2N_2$ [1]). *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Dimethylmaleinsäureanhydrid (S. 445) und o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) durch Schmelzen im Kohlendioxydstrome oder durch Mischen der alkoh. Lösungen (ROSSI, *G.* **34** II, 447). — Gelbliche prismatische Kryställchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 150—154°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. Nicht diazotierbar.

7. ***2.5-Dioxo-4-methyl-3-methylen-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-methylen-bernsteinsäure]-anhydrid, [α-Methyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_6H_6O_3 = \frac{CH_3\cdot HC\text{——}C:CH_2}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-itaconsäure (Bd. II, S. 780) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (FITTIG, KETTNER, *A.* **304**, 170). Aus α.β-Anhydro-[α-methyl-aconitsäure] $\frac{CH_3\cdot HC\text{——}C:CH\cdot CO_2H}{OC\cdot O\cdot CO}$ (Syst. No. 2620) beim Erhitzen auf 159° (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **89**, 642). — Blätter (aus Schwefelkohlenstoff). F: 63° (R., TH.), 62—63° (F., K.). — Gibt beim Erwärmen mit Wasser α-Methyl-itaconsäure (F., K.; R., TH.).

8. ***[Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_6H_6O_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH\cdot CO \\ H_2C\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 725) durch Erhitzen auf 300° (PERKIN, *Soc.* **51**, 25) oder durch Kochen mit Acetylchlorid (P., *B.* **26**, 2244; *Soc.* **65**, 585). — Krystalle. F: 76—78° (P., *Soc.* **51**, 25), 75° (P., *B.* **26**, 2244; *Soc.* **65**, 585). Kp: 270—273° (P., *B.* **26**, 2244). Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol (P., *Soc.* **51**, 25). — Wird von kaltem Wasser sehr langsam, von siedendem Wasser sehr schnell in cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) umgewandelt (P., *Soc.* **51**, 25). Läßt sich durch Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in 1.2-Dibrom-cis-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 725) überführen (P., *B.* **26**, 2245; *Soc.* **65**, 966). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Anilin [Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)]-anil (Syst. No. 3202) (P., *B.* **26**, 2244; *Soc.* **65**, 584).

[1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid $C_6H_4O_3Br_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CBr\cdot CO \\ H_2C\cdot CBr\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Durch Kochen von 1.2-Dibrom-cis-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 725) mit Essigsäureanhydrid (P., *Soc.* **65**, 969). — Prismen (aus Essigsäureanhydrid). F: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt mit Wasser 1.2-Dibrom-cis-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2).

9. ***[3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_6H_6O_3 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH\cdot CO \\ CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Durch Destillieren von 3-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2) (Bd. IX, S. 972) (PREISWERCK, *B.* **36**, 1087). — Hellgelbes Öl. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser cis-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 727).

10. ***[Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)]-anhydrid*** $C_6H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. IX, S. 726) durch Erhitzen über 100° (MARKOWNIKOW, Ж. **22**, 286). Aus cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) beim Erwärmen mit Acetylchlorid (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 338; P., SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1172). Aus trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. IX, S. 726) durch Erhitzen über 300° (M., Ж. **22**, 287). Aus dem Doppelanhydrid aus trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) und Essigsäure (Bd. IX, S. 726) durch Destillation (M., Ж. **22**, 282, 284; *B.* **23** Ref., 432). — Nädelchen (aus Äther). F: 50—51°

$$\begin{matrix} HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH \\ | \qquad\qquad | \\ OC\text{——}O\text{——}CO \end{matrix}$$

---

[1]) ROSSI, *G.* **34** II, 447 hat diese Verbindung als N.N'-o-Phenylen-pyrocinchonsäurediamid $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \\ NH\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ beschrieben. Nach neueren Erfahrungen an ähnlich gewonnenen Verbindungen (vgl. R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415** [1918], 31, 32; s. auch BISTRZYCKI, RISI, *Helv. chim. Acta* **8** [1925], 813, 814) muß die angeführte Formulierung als unsicher angesehen werden. Redaktion dieses Handbuchs.

(H., P.; P., S.), 49—50° (M.). Kp: 254—255° (korr.) (M.). Kp_{20}: 175—177° (P., S.). Schwer löslich in Äther (M.).

4. Dioxo-Verbindungen $C_7H_8O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-3-äthyliden-pyrantetrahydrid, [α-Äthyliden-glutarsäure]-anhydrid*** $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C:CH\cdot CH_3 \\ OC—O—CO \end{matrix}$. *B.* Aus α-Äthyliden-glutarsäure (Bd. II, S. 783) durch Destillation oder durch Einw. von Acetylchlorid (FICHTER, EGGERT, *B.* **31**, 1999). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 87°.

2. ***3.4-Dioxo-2.6-dimethyl-[1.4-pyran]-dihydrid*** bezw. ***3-Oxy-4-oxo-2.6-dimethyl-[1.4-pyran], 3-Oxy-2.6-dimethyl-pyron-(4)*** $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CO \\ CH_3\cdot C—O—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot OH \\ CH_3\cdot C—O—C\cdot CH_3 \end{matrix}$, ***2.6-Dimethyl-pyromekonsäure.*** *B.* Aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4) (S. 291) und Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat (TICKLE, COLLIE, *Soc.* **81**, 1005). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther. Sublimiert unzersetzt und ist mit Wasserdampf flüchtig. Gibt mit Eisenchlorid eine bläulichviolette Färbung. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 3-Acetoxy-2.6-dimethyl-pyron-(4) (Syst. No. 2508).

3. ***2.6-Dioxo-3.4-dimethyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6), [α.β-Dimethyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} HC:C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC—O—CO \end{matrix}$ [1]). *B.* Beim Kochen von α.β-Dimethyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 787) mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1696). — Öl. Kp_{25}: 183° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99** [1911], 2234). — Gibt mit Anilin in Benzollösung α.β-Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 309) (R., TH.).

4. ***2.5-Dioxo-3-propyl-furandihydrid, Propylmaleinsäureanhydrid, Äthylcitraconsäureanhydrid*** $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} HC═C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylmesaconsäure (Bd. II, S. 782) mit Acetylchlorid auf 105—110° (SSEMENOW, Ж. **23**, 434, 439; *B.* **25** Ref., 161). Bei der Destillation der γ-Äthyl-itaconsäure (Bd. II, S. 783) (FITTIG, GLASER, *A.* **304**, 182). — Öl. Kp_{68}: 152—153° (Ss.).

5. ***2.5-Dioxo-3-isopropyl-furandihydrid, Isopropylmaleinsäureanhydrid, Dimethylcitraconsäureanhydrid*** $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} HC═C\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Neben Teraconsäureanhydrid (s. u.) bei der Destillation von Teraconsäure (Bd. II, S. 786) unter gewöhnlichem Druck (FITTIG, KRAFFT, *A.* **304**, 196). Aus Dimethylmesaconsäure (Bd. II, S. 787) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck, neben Teraconsäureanhydrid (F., K., *A.* **304**, 203) oder durch Erwärmen mit Acetylchlorid auf 110° (SSEMENOW, Ж. **30**, 1005; *C.* **1899** I, 780). — F: 5,25°; Kp_{61}: 138°; D_0^0: 1,1425 (Ss.). — Leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wäßr. Lösung im Vakuum bleibt das Anhydrid zurück (Ss.). — Mit Metallcarbonaten entstehen die Salze der Dimethylcitraconsäure (Ss.). Liefert beim Erhitzen mit 2—3 Vol. Wasser im Einschlußrohr auf 140° Teraconsäure (Ss.).

6. ***2.5-Dioxo-3-isopropyliden-furantetrahydrid, Isopropylidenbernsteinsäureanhydrid, [γ.γ-Dimethyl-itaconsäure]-anhydrid, Teraconsäureanhydrid*** $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} H_2C — C:C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Teraconsäure (Bd. II, S. 786) auf 200° und destilliert im Vakuum (FITTIG, KRAFFT, *A.* **304**, 196). Aus 1 Tl. Teraconsäure und 2 Tln. Acetylchlorid in der Kälte (STOBBE, *A.* **308**, 99 Anm.). Aus Dimethylmesaconsäure (Bd. II, S. 786) bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, neben Dimethylcitracon-

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird dieser Verbindung von THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2216, 2234 die Formel $\begin{matrix} HC\cdot C(CH_3):C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C——O——CO \end{matrix}$ zugeschrieben.

säureanhydrid (F., K., *A.* **304**, 203). — Schüppchen oder schwertförmige Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 44° (F., K.; St.). Kp_{22}: 197° (F., K.). — Gibt mit Wasser Teraconsäure (F., K.).

7. ***2.5-Dioxo-3-isopropenyl-furantetrahydrid, Isopropenylbernsteinsäureanhydrid, „Dimethylaticonsäureanhydrid"*** $C_7H_8O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot C(CH_3):CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von „Dimethylaticonsäure" (Bd. II, S. 785) unter 20 mm Druck (Fittig, Petkow, *A.* **304**, 214). — Farblose Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther.

8. ***5.4¹-Dioxo-2-methyl-4-äthyl-furan-dihydrid-(4.5), γ-Methyl-α-acetyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton, Ketoform des Acetylangelicalactons*** $C_7H_8O_3$, Formel I und ***4¹-Oxy-5-oxo-2-methyl-4-äthyliden-furandihydrid, γ-Methyl-α-[α-oxy-äthyliden]-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton, Enolform des Acetylangelicalactons*** $C_7H_8O_3$, Formel II.

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot HC\text{——}CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix} \qquad \text{II. } \begin{matrix} CH_3\cdot C(OH):C\text{——}CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}.$$

Ketoform des Acetylangelicalactons, Formel I. *B.* Beim Kochen der Enolform (s. u.) mit Wasser (Knorr, *A.* **303**, 136, 142). — Blättchen (aus Chloroform oder Eisessig). Schmilzt unscharf bei 177—180°. 1 Tl. löst sich bei 20° in 49,5 Tln. Chloroform, 121 Tln. Aceton, 296 Tln. Alkohol, 544 Tln. Benzol und 3948 Tln. Äther. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — Geht beim Destillieren unter vermindertem Druck in die Enolform über; liefert beim Digerieren mit Natriumdraht und siedendem Benzol sowie beim Aufkochen mit möglichst wenig starker Natronlauge das Natriumsalz der Enolform. Bei andauerndem Kochen mit Wasser entsteht Acetonylaceton (Bd. I, S. 788). Bei längerem Stehenlassen oder bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Pyrotritarsäure $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2574).

Enolform des Acetylangelicalactons, Formel II. *B.* Durch Erhitzen von Isocarbopyrotritarsäure $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung und Destillation des Rückstandes bei möglichst geringem Druck (Knorr, *A.* **303**, 136; vgl. K., *B.* **22**, 165). Beim Destillieren der Ketoform (s. o.) unter vermindertem Druck (K., *A.* **303**, 136). — Prismen. F: 63°; Kp: 216° (Zers.); Kp_{100}: 159°; Kp_{45}: 150°; schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien; verharzt beim Aufbewahren (K., *A.* **303**, 137). Gibt mit alkoh. Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung (K., *A.* **303**, 137). — Geht beim Erhitzen auf ca. 140°, beim Aufbewahren in alkoh. Lösung, bei längerer Berührung mit Wasser, schnell beim Kochen mit Wasser in die Ketoform über (K., *A.* **303**, 136, 145). Beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht Pyrotritarsäure $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2574) (K., *A.* **303**, 140). Bei der Einw. der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat unter Luftabschluß entsteht der Carbanilsäureester der Enolform (Syst. No. 2508) (K., *A.* **303**, 141). — $NaC_7H_7O_3$. *B.* Beim Kochen der Enolform oder der Ketoform mit Natrium und Benzol (K., *A.* **303**, 138). Weißes Pulver. — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 4H_2O$ (K., *A.* **303**, 140). Krystalle. — $Fe(C_7H_7O_3)_3 + 4H_2O$. Blaues Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (K., *A.* **303**, 139).

Carbanilsäureester der Enolform des Acetylangelicalactons $C_{14}H_{13}O_4N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C\text{——}CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$, s. Syst. No. 2508.

5-Oxo-4¹-phenylhydrazono-2-methyl-4-äthyl-furan-dihydrid-(4.5)(?) $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot HC\text{——}CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g α.β-Diacetyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 754) in 60 g Alkohol mit 7 g Phenylhydrazin, filtriert von dem entstandenen α.β-Diacetyl-propionsäure-äthylester-bis-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 365) ab, dunstet das Filtrat ein, kocht das hierbei entstandene schwarze Öl längere Zeit mit alkoh. Kalilauge und säuert nach Zusatz von Wasser die Lösung mit Salzsäure an (Korschun, *B.* **37**, 2185, 2193). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 210° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Schwer löslich in Alkalien.

9. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-äthyl-furandihydrid, Methyläthylmaleinsäureanhydrid*** $C_7H_8O_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* s. bei Methyläthylmaleinsäure (Bd. II, S. 785). — Ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von hellgelber Farbe und süßlich brenzlichem Geschmack (KÜSTER, *B.* **33**, 3023; *A.* **315**, 213), deren Geruch etwas an Juchtenleder erinnert (KÜSTER, GALLER, HAAS, *A.* **345**, 14). Bleibt bei —18° flüssig (FITTIG, PARKER, *A.* **267**, 215, 216). Kp: 228—229° (K., *A.* **315**, 213), 232—233° (FIT., P.). Kp_{763}: 237° (korr.) (BISCHOFF, *B.* **23**, 3422); Kp_{760}: 229,5—230,5° (korr.) (KÜSTER, HAAS, MEZGER, *A.* **345**, 26); Kp_{30}: 122° (MICHAEL, TISSOT, *B.* **24**, 2545; *J. pr.* [2] **46**, 303). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., *A.* **315**, 213). D^{15}: 1,31 (K., G., H.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (FIT., P.), leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Petroläther (K., G., H.). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: K., G., H.; WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 501. — Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade die hochschmelzende Form der α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 679) neben geringen Mengen der niedrigschmelzenden Form (K., *H.* **55**, 511; vgl. K., H., *A.* **345**, 57). Methyläthylmaleinsäureanhydrid löst sich in Alkalien unter Bildung der Salze der Methyläthylmaleinsäure (Bd. II, S. 785); beim Ansäuern der wäßr. Lösung eines Salzes fällt wieder das Anhydrid aus (B.; MI., T.). Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge α.γ-Dimethyl-itaconsäure (Bd. II, S. 787) und α-Äthyl-itaconsäure (Bd. II, S. 785) (FICHTER, RUDIN, *B.* **37**, 1617; FICHTER, SCHLAEPFER, *B.* **39**, 1535). Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung des Anhydrids gibt mit Metallsalzen die Salze der Methyläthylmaleinsäure (K., G., H.). Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung von Methyläthylmaleinsäureanhydrid entsteht das Ammoniumsalz des Methyläthylmaleinsäuremonoamids (Bd. II, S. 786), beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130° entsteht Methyläthylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202) (K., G., H.).

10. ***2.5-Dioxo-4-äthyl-3-methylen-furantetrahydrid, [α-Äthyl-α'-methylen-bernsteinsäure]-anhydrid, [α-Äthyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_7H_8O_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot HC\text{——}C\!:\!CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α-Äthyl-itaconsäure (Bd. II, S. 785) und Acetylchlorid beim Erhitzen auf dem Wasserbade (FICHTER, SCHLAEPFER, *B.* **39**, 1536). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52°. — Bildet beim Kochen mit Wasser die α-Äthyl-itaconsäure zurück.

11. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-äthyliden-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-äthyliden-bernsteinsäure]-anhydrid, [α.γ-Dimethyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_7H_8O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\!:\!C\text{——}CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen der α.γ-Dimethyl-itaconsäure (Bd. II, S. 787) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (FICHTER, SCHLAEPFER, *B.* **39**, 1536). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 131°. — Regeneriert beim Kochen mit Wasser α.γ-Dimethyl-itaconsäure.

12. ***2.5-Dioxo-3.3-dimethyl-4-methylen-furantetrahydrid, [α.α-Dimethyl-α'-methylen-bernsteinsäure]-anhydrid, [α.α-Dimethyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_7H_8O_3$ = $\begin{matrix} CH_2\!:\!C\text{——}C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-α'-methylen-bernsteinsäure (Bd. II, S. 788) und Acetylchlorid (BONE, HENSTOCK, *Soc.* **83**, 1388). — Kp: 210—215°.

13. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid*** $C_7H_8O_3$ = $H_2C\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\rangle O$.

a) Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2). *B.* Aus cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 728) beim Erhitzen auf 150—160° (PERKIN, *Soc.* **65**, 590). Aus trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 728) beim Erhitzen auf 300° (P., *Soc.* **51**, 247; **65**, 589), bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., *Soc.* **65**, 588), bei 1-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 140° (P., *Soc.* **65**, 576, 588). — Tafeln (aus Eisessig). F: 73°; Kp_{100}: 220° (P., *Soc.* **65**, 588, 589). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (P., *Soc.* **51**, 248; **65**, 589). Löst sich in Sodalösung sehr langsam (HAWORTH, P., *Soc.* **65**, 986). Regeneriert beim Lösen in warmer verdünnter Kalilauge und Ansäuern cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (P., *Soc.* **65**, 588).

b) Anhydrid der trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)[1]. *B.* Man erhitzt trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 728) mit dem zehnfachen Gewicht an Essigsäureanhydrid 25 Minuten unter Rückfluß, erhitzt weiter unter 20 mm Druck auf 120° und läßt einen langsamen Strom sorgfältig getrockneter Luft hindurchstreichen, bis alles überschüssige Essigsäureanhydrid vollständig entfernt ist (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **65**, 980, 986). — Wurde als bräunlich gefärbtes Öl erhalten, das noch Spuren des Anhydrids der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) enthielt. Ist sehr unbeständig. Verwandelt sich schon beim Stehenlassen an der Luft in die trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2). Löst sich sehr schnell und unter Aufbrausen in Sodalösung. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in das Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) über.

14. ***[1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid, Caronsäureanhydrid*** $C_7H_8O_3 = (CH_3)_2C\langle{CH\cdot CO \atop CH\cdot CO}\rangle O$. *B.* Bei der Destillation von cis-Caronsäure (Bd. IX, S. 730) (BAEYER, IPATJEW, *B.* **29**, 2799; PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 61). Beim Kochen von cis-Caronsäure mit Acetylchlorid (P., TH.). Aus trans-Caronsäure (Bd. IX, S. 730) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° (P., TH.). — Tafeln. F: 56° (P., TH.), 54—56° (B., I.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser cis-Caronsäure (B., I.; P., TH.).

15. ***[Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)]-anhydrid, Norcamphersäureanhydrid*** $C_7H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eindampfen der wäßr. Lösung von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) (Bd. IX, S. 992), Erhitzen des Rückstandes auf 160° und Kochen mit Essigsäureanhydrid (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1952). Aus cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. IX, S. 729) oder aus trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. IX, S. 729) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (P.). — Tafeln (aus Essigester). F: 160—161,5° (P.). Kp_{90}: 215—218° (P.). — Wird durch Wasser bei 50° in cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) übergeführt (P.). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-dianilid (Bd. XII, S. 309) (P.). Läßt sich durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser und verd. Schwefelsäure in Dimethylnorcampholid (S. 259) überführen (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **42**, 899).

$H_2C—CH—CO$ / CH_2 O / $H_2C—CH—CO$

5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-3-äthyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6), [β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_8H_{10}O_3 =$ $HC:C(CH_3)\cdot CH\cdot C_2H_5$ / $OC—O—CO$ [2]. *B.* Aus β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 793) beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1709). — Platten (aus Petroläther). F: 53°. — Gibt mit Anilin in Benzol β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 309).

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-3-äthyliden-pyrantetrahydrid, [β-Methyl-α-äthyliden-glutarsäure]-anhydrid, Dicrotonsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3 =$ $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C:CH\cdot CH_3$ / $OC—O—CO$. *B.* Aus Dicrotonsäure (Bd. II, S. 793) durch Erhitzen für sich, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, durch Schütteln in sodaalkalischer Lösung mit Essigsäureanhydrid, am zweckmäßigsten durch Erwärmen mit Acetylchlorid (v. PECHMANN, *B.* **33**, 3333). — Nadeln. F: 38—39°. Kp_{760}: ca. 300°; Kp_{16}: 173°. Unlöslich in Ligroin. — Gibt mit der äquimolekularen Menge Anilin Dicrotonsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 309).

3. ***2.6-Dioxo-3.3.4-trimethyl-[1.2-pyran]-dihydrid, [α.α.β-Trimethyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_8H_{10}O_3 =$ $HC:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$ / $OC—O—CO$. *B.* Man kocht die hochschmelzende α.α.β-Trimethyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 795) in amylalkoholischer Lösung mit Natrium, versetzt mit Wasser, entfernt den Amylalkohol, säuert an, extrahiert mit Äther und unterwirft den Extrakt 5mal dem gleichen Verfahren (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1184).

---

[1]) Zur Frage der Konstitution und Molekulargröße vgl. BREDT, *A.* **437** [1924], 9.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird dieser Verbindung von BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1563, 1569 die Formel $HC\cdot C(CH_3):C\cdot C_2H_5$ / $HO\cdot C—O—CO$ (HC=C double bond) zugeschrieben.

Beim Erhitzen von β-Oxy-α.α.β-trimethyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. III, S. 461) mit Phosphorpentabromid auf 100° (P., TH.). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther), Krystalle (aus Wasser). F: 107°. Unlöslich in kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung, unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. — Löst sich langsam in heißer Sodalösung zum Natriumsalz der cis-α.α.β-Trimethyl-glutaconsäure. Gibt mit Anilin in Benzollösung α.α.β-Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 309).

4. ***2.6-Dioxo-3.3.5-trimethyl-[1.2-pyran]-dihydrid, [α.α.γ-Trimethyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_8H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C:CH\cdot C(CH_3)_2 \\ OC-O-CO \end{matrix}$. *B.* Neben Dimethyl-propenyl-essigsäure (Bd II, S. 448) bei der Destillation der niedrigschmelzenden β-Oxy-α.α.α'-trimethyl-glutarsäure (Bd. III, S. 462) (PERKIN, SMITH, *Soc.* **83**, 777; **85**, 157). Neben Dimethyl-propenyl-essigsäure bei langsamem Erhitzen der hochschmelzenden β-Oxy-α.α.α'-trimethyl-glutarsäure (Bd. III, S. 461) unter normalem Druck (P., S., *Soc.* **85**, 156). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88° (P., S., *Soc.* **85**, 157). Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer in kaltem Petroläther (P., S., *Soc.* **85**, 157). — Wird durch warme verdünnte Kalilauge in cis-α.α.γ-Trimethyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 796) verwandelt (P., S., *Soc.* **85**, 157).

5. ***2.6-Dioxo-3.4.5-trimethyl-[1.2-pyran]-dihydrid, [α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_8H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C:C(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC-O-CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 796) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1705). — Prismen (aus Petroläther). F: 119°.

6. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-propyl-furandihydrid, Methylpropylmaleinsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Man gibt zu einer äther. Lösung von α-Propyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 700) Cyankalium und 40%ige Salzsäure, erwärmt das erhaltene Nitril mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade und unterwirft die so gewonnene ölförmige, nicht näher beschriebene α-Methyl-β-propyl-äpfelsäure der trocknen Destillation (KÜSTER, HAAS, *B.* **37**, 2470; *A.* **346**, 9). — Öl von eigentümlichem Geruch. Kp_{760}: 241—242° (K., H.). D^{15}: 1,098 (K., H.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (K., H.). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: K., H. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade die hochschmelzende Form der α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 697) neben geringen Mengen der niedrigschmelzenden Form (K., *H.* **55**, 513). Gibt beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung das Ammoniumsalz des Methylpropylmaleinsäure-monoamids (Bd. II, S. 790) (K., H.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130° entsteht Methylpropylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202) (K., H.).

7. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-isopropyl-furandihydrid, Methylisopropylmaleinsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht aus α-Isopropyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 702) in entsprechender Weise wie das Methylpropylmaleinsäureanhydrid (s. o.) (KÜSTER, HAAS, *A.* **346**, 14). — Hellgelbes Öl von stechendem, an Juchtenleder erinnernden Geruch. Kp: 240—242°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

8. ***2.5-Dioxo-3.4-diäthyl-furandihydrid, Diäthylmaleinsäureanhydrid, Xeronsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=\!=}C\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* s. im Artikel Xeronsäure (Bd. II, S. 794). — Hellgelbes Öl von juchtenlederartigem Geruch (KÜSTER, HAAS, *A.* **346**, 18). Erstarrt noch nicht bei —18° (FITTIG, *A.* **188**, 61). Kp: 242° (korr.) (FIT.), 239—240° (K., H.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (FIT.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (FIT.), sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol (K., H.). Ist schwerer als Wasser (FIT.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (K., H.). Löslich in Ammoniak sowie in Alkalien oder kohlensauren Alkalien unter Bildung der entsprechenden Salze der Xeronsäure; beim Ansäuern dieser Salzlösungen scheidet sich wieder das Anhydrid ab (FIT.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,88) im Druckrohr auf 180° bis 190° die hochschmelzende α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 702) (OTTO, *A.* **239**, 279; vgl. BISCHOFF, *B.* **21**, 2105). Geht beim Kochen mit 20%iger Natronlauge teilweise

in α-Äthyl-α'-äthyliden-bernsteinsäure (Bd. II, S. 794) über (FICHTER, OBLADEN, *B.* **42**, 4704). Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 160° Diäthylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202) (KÜSTER, FUCHS, *H.* **55**, 517). Verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor unter Bildung von [α.α'-Dichlor-α.α'-diäthyl-bernsteinsäure]-anhydrid (S. 425) (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 340).

9. ***2.5-Dioxo-4-äthyl-3-äthyliden-furantetrahydrid, [α-Äthyl-α'-äthyliden-bernsteinsäure]-anhydrid, [γ-Methyl-α-äthyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_8H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot HC - C:CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen der α-Äthyl-α'-äthyliden-bernsteinsäure (Bd. II, S. 794) mit Acetylchlorid (FICHTER, OBLADEN, *B.* **42**, 4706). — Öl. Kp_{21}: 142—144°. — Liefert beim Kochen mit Wasser die Säure zurück.

10. ***[Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$.

a) ***Anhydrid der cis-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_3$. *B.* Beim Schmelzen von cis-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 730) (BAEYER, *A.* **258**, 219). Beim 7—8-stdg. Erhitzen des Anhydrids der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure auf 210—220° (B., *A.* **258**, 217). Man kocht [Δ^1-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2477) mit Natriumamalgam und erhitzt das entstehende Gemisch der stereoisomeren Hexahydrophthalsäuren im Vakuum 10—12 Stunden auf 210—220° (ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 152). — Bleibt lange flüssig; erstarrt amorph und wird langsam krystallinisch (B.). F: 32° (B.; A., V.). Kp_{18}: 145° (B.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: A., V.

b) ***Anhydrid der trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_3$.

α) ***Anhydrid der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_3$. *B.* Aus der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 731) und Acetylchlorid beim Erhitzen (BAEYER, *A.* **258**, 216; ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 153). — Nadeln (aus Äther). F: 140° (B.; A., V.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: A., V. — Gibt beim Einleiten von Ammoniak in die Acetonlösung das Monoamid der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 731) (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3053). Liefert beim Kochen mit absol. Methylalkohol den Monomethylester der inakt. trans-Hexahydrophthalsäure (W., C.).

Anhydrid der 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure $C_8H_8O_3Br_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CHBr\cdot CH\cdot CO \\ H_2C\cdot CHBr\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Erwärmen der 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 732) mit Acetylchlorid (BAEYER, *A.* **269**, 198). — Tafeln (aus Chloroform). F: 157°.

β) ***Anhydrid der rechtsdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_3$. *B.* Beim Erwärmen der rechtsdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 732) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3051). — Tafeln (aus Essigester). F: 164°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther. $[\alpha]_D$: —76,7° (in Aceton; p = 9,7). — Gibt beim Kochen mit absol. Methylalkohol den Monomethylester der rechtsdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 732).

γ) ***Anhydrid der linksdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_3$. *B.* Durch Erwärmen der linksdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 732) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3051). — Tafeln (aus Essigester). F: 164°. $[\alpha]_D$: +75,8° (in Aceton; p = 10). — Gibt beim Kochen mit absol. Methylalkohol den Monomethylester der linksdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 732).

11. ***[Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)]-anhydrid, Hexahydroisophthalsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der cis-Hexahydroisophthalsäure (Bd. IX, S. 732) mit überschüssigem Acetylchlorid (PERKIN, *Soc.* **59**, 812). Man erhitzt trans-Hexahydroisophthalsäure (Bd. IX, S. 733) mit Acetylchlorid zunächst 1 Stunde auf 100°, dann 2 Stunden auf 150° (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 849). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 187—189° (P.), 188—189° (G., P.). Destilliert fast unzersetzt (P.). Äußerst leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Alkohol, schwer löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Petroläther (P.).

$\begin{matrix} H_2C - CH - CO \\ H_2C \quad CH_2 \quad O \\ H_2C - CH - CO \end{matrix}$

12. ***[1-Methoäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, Umbellularsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH - CO \\ C[CH(CH_3)_2]\cdot CO \end{matrix}\!>\!O$. *B.* Beim Erhitzen von

Umbellularsäure (Bd. IX, S. 738) auf 150° (TUTIN, *Soc.* **89**, 1116). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{50}: 167—169°.

13. ***[1.1-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.4)]-anhydrid, Norpinsäureanhydrid*** $C_8H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus cis-Norpinsäure (Bd. IX, S. 738) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1176). — Tafeln (aus Äther). F: 135° (P., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser cis-Norpinsäure (P., S.). Gibt mit Anilin Norpinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 309) (KERSCHBAUM, *B.* **33**, 891).

HC<C(CH$_3$)$_2$, CH$_2$>CH; OC—O—CO

6. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$.

1. ***4.6-Dioxo-3.5-dimethyl-2-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid*** $C_9H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot C\cdot CH_3$ / $OC—O—C\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Tripropylamin auf Propionylchlorid (Bd. II, S. 243) in Ligroin (WEDEKIND, HAEUSSERMANN, *B.* **41**, 2300). — Krystalle (aus Wasser oder Eisessig). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **41**, 2301; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 645). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, etwas schwerer in Benzol, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. Ziemlich leicht löslich in warmen Alkalien; fällt aus nicht zu verd. Lösung beim Ansäuern wieder aus. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine schwach violettbraune Färbung, die bald in Hellgelbbraun umschlägt. — Liefert beim Erhitzen mit Alkali unter Druck Propionsäure und Diäthylketon(?). Entfärbt Brom in Eisessig.

2. ***[1-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(1)]-anhydrid, α-Tanacetogendicarbonsäure-anhydrid*** $C_9H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch ca. $^1/_2$-stdg. Kochen von α-Tanacetogendicarbonsäure (Bd. IX, S. 743) mit Essigsäureanhydrid (SEMMLER, *B.* **25**, 3349). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55°. Kp_{16}: 171,5°.

OC—O—CO; HC, CH$_2$; H$_2$C>C<CH(CH$_3$)$_2$

3. ***[1.2-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)]-anhydrid, Santensäureanhydrid, π-Norcamphersäure-anhydrid*** $C_9H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

H$_2$C—C(CH$_3$)—CO; CH·CH$_3$ O; H$_2$C—CH——CO

a) Präparat von Semmler, Bartelt. *B.* Durch Kochen der Santensäure (Bd. IX, S. 739) mit Acetanhydrid (S., B., *B.* **41**, 126). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 107°.

b) Präparat von Aschan. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Santensäure bei Zimmertemperatur (A., *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar* **53** [1910 bis 1911] A, Nr. 8, S. 20). — Platten oder Säulen (aus Aceton + Wasser oder aus heißem Alkohol) von senfölähnlichem Geruch. F: 115—116°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht Santensäure.

4. ***[1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.5)]-anhydrid, Apocamphersäureanhydrid, Camphopyrsäureanhydrid*** $C_9H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Carboxyapocamphersäure (Bd. IX, S. 973) (MARSH, GARDNER, *Soc.* **59**, 650) oder von Carboxyapocamphersäure-anhydrid (Syst. No. 2620) (M., G., *Soc.* **69**, 76). Aus cis-Apocamphersäure (Bd. IX, S. 741) durch Einw. von Acetylchlorid (M., G., *Soc.* **69**, 78). Neben trans-Apocamphersäure bei mehrstündigem Stehen von Apocamphersäure-dichlorid (Bd. IX, S. 742) an feuchter Luft (M., G., *Soc.* **69**, 80). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Chloroform-Petroläther). Aus Wasser unzersetzt krystallisierbar (M., G., *Soc.* **69**, 78). F: 178° bis 179° (M., G., *Soc.* **59**, 650), 176—177° (WALLACH, *A.* **315**, 291), 175—175,5° (KOMPPA, *A.* **368**, 153). Flüchtig mit Wasserdampf; sublimierbar (M., G., *Soc.* **69**, 78). Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in Äther und kaltem Alkohol, sehr wenig in Petroläther (K., *B.* **34**, 2474; *A.* **368**, 153).

H$_2$C—CH——CO; C(CH$_3$)$_2$ O; H$_2$C—CH——CO

x-Chlor-apocamphersäure-anhydrid $C_9H_{11}O_3Cl$. *B.* Beim Stehenlassen einer äther. Lösung des x-Chlor-apocamphersäure-dichlorids (Bd. IX, S. 742) mit Wasser (MARSH, GARDNER, *Soc.* **69**, 83). — Krystalle. F: 228—229°. Fast unlöslich in Petroläther und Benzol, leichter in Äther, noch leichter in Chloroform.

[α-Brom-apocamphersäure]-anhydrid $C_9H_{11}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben α-Brom-cis-apocamphersäure (Bd. IX, S. 741) und etwas α-Brom-trans-apocamphersäure, wenn man 22 g cis-Apocamphersäure mit 50 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad erwärmt, dann nach

H$_2$C—CBr——CO; C(CH$_3$)$_2$ O; H$_2$C—CH——CO

Zusatz von 21 g Brom bis 110° erhitzt, noch etwas Brom zugibt, über Nacht stehen läßt und das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt (GARDNER, *Soc.* **87**, 1516). Aus α-Brom-cis-apocamphersäure bei kurzem Kochen mit Acetylchlorid (GA.). — Prismen (aus Benzol oder Essigester). Monoklin prismatisch (GRAHAM, *Soc.* **87**, 1527; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 746). F: 226°; unlöslich in Wasser, Alkohol, Petroläther, leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester, Chloroform (GA.). — Beim Schütteln der äther. Lösung mit Natriumamalgam und Natriumdicarbonatlösung erhält man cis-Apocamphersäure (GA.). Geht beim Kochen mit Wasser allmählich in Lösung unter Bildung von α-Brom-trans-apocamphersäure (GA.). Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht eine Säure $C_9H_{14}O_5$(?) (GA.).

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-3-isoamyliden-pyrantetrahydrid, [α-Isoamyliden-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{14}O_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ / $OC—O—CO$. *B.* Durch wiederholte Destillation der α-Isoamyliden-glutarsäure (Bd. II, S. 799) unter gewöhnlichem Druck (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 357). — Öl. Kp: ca. 320°. Leicht löslich in Petroläther.

2. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-isoamyl-furandihydrid, Methyl-isoamylmaleinsäureanhydrid*** $C_{10}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C═C\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 724) durch Erhitzen mit Brom in Chloroformlösung unter Druck (LAWRENCE, *Chem. N.* **80**, 10). Aus dem Diäthylester der Methyl-isoamyl-maleinsäure (Bd. II, S. 800) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern der mit Wasser verd. Lösung (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* **75**, 916). Durch Destillation der α-Oxy-α-methyl-α'-isoamyl-bernsteinsäure (Bd. III, S. 465) unter gewöhnlichem Druck (AU., P., R.). — Öl. Kp_{50}: 170° (L.); Kp_{16}: 142°; Kp: 260—262° (AU., P., R.). — Gibt mit Anilin in Benzol Methyl-isoamyl-maleinsäureanil (Syst. No. 3202) (AU., P., R.).

3. ***{1-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-[α-propionsäure]-(2)}-anhydrid, Homotanacetogendicarbonsäureanhydrid*** (von SEMMLER, *B.* **36**, 4369 „Homotanacetondicarbonsäureanhydrid" genannt) $C_{10}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C\overset{CH_2}{<\!\!\!>}CH—CH\cdot CH_3$ / $OC——O——CO$. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Kochen von linksdrehender Homotanacetogendicarbonsäure (Bd. IX, S. 764) mit Essigsäureanhydrid (SEMMLER, *B.* **36**, 4369). — Kp_{15}: 157—158°. D^{20}: 1,0968. n_D^{20}: 1,4688.

4. ***[1.2-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_{10}H_{14}O_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO$ >O.

[3.6-Dijod-1.2-dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid $C_{10}H_{12}O_3I_2$ = $H_2C\cdot CHI\cdot C(CH_3)\cdot CO$ / $H_2C\cdot CHI\cdot C(CH_3)\cdot CO$ >O[1]). *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen von Cantharidin (Syst. No. 2761) mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° in geschlossenem Rohr (PICCARD, *B.* **12**, 577). — Nädelchen (aus Alkohol), große Krystalle (aus verdunstendem Benzol oder Chloroform). F: 131°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol. Unlöslich in kalter oder mäßig warmer Kalilauge; zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Cantharen (Bd. V, S. 118).

5. ***[1.3.3-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 763) durch Destillation (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 791). — Hellgelbes Öl. Kp: 285—295°.

$OC—O—CO$ / $(CH_3)_2C\cdot CH—C\cdot CH_3$ / $H_2C\cdot CH_2$

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] GADAMER, *Ar.* **252**, 643.

6. *[1.2.2 - Trimethyl - cyclopentan - dicarbonsäure - (1.3)] - anhydrid, Camphersäureanhydrid* $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \quad O \\ H_2C-CH\text{------}CO \end{array}$$

a) *Linksdrehende Form, [d - Camphersäure] - anhydrid* $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* [d-Camphersäure]-anhydrid entsteht aus d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745) durch Destillation (BOUILLON-LAGRANGE, *A. ch.* [1] **23**, 171; LAURENT, *C. r.* **3**, 790; *A.* **22**, 138), durch Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol (BAKUNIN, *G.* **30** II, 362), durch Einw. von Phosphorpentachlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* **87**, 294; MOITESSIER, *C. r.* **52**, 871; *A.* **120**, 252), durch Kochen mit Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 420), durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAISSEN, *G.* **10**, 281; *J.* **1880**, 881), durch Behandeln mit Acetylchlorid in der Wärme (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 1881; MARSH, *Chem. N.* **60**, 307) oder bei gewöhnlicher Temperatur (ASCHAN, *B.* **27**, 2003), durch Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 80° (WREDEN, *A.* **163**, 326) sowie durch Erhitzen mit Phenylisocyanat nicht über 150° (HALLER, *C. r.* **116**, 121). Beim Schütteln einer konz. Lösung von camphersaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 483). Neben anderen Produkten bei der Destillation von camphersaurem Calcium (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 320) oder Kupfer (MOITESSIER, *J.* **1866**, 410). Durch Destillation von camphersaurem Blei (BOUCHEIN, *Ar.* **133**, 278; *J.* **1855**, 470). Aus [d-Camphersäure]-α-äthylester (Bd. IX, S. 751) durch Destillation (neben Diäthylester) (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **64**, 153; *A.* **22**, 34), ferner durch 2-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (BRÜHL, *B.* **24**, 3411). Aus [d-Camphersäure]-diäthylester (Bd. IX, S. 751) bei mehrstündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 120° (BRÜHL, *B.* **24**, 3410). Weitere Bildungsweisen s. im Artikel d-Camphersäure, Bd. IX, S. 745. — *Darst.* Man leitet einen langsamen Kohlendioxyd-Strom durch geschmolzene Camphersäure, so lange noch Wasser abdestilliert und erhitzt dann stärker bei gewechselter Vorlage; zur Entfernung mit übergegangener Spuren von Camphersäure löst man das Destillat in Chloroform, welches Camphersäure ungelöst läßt (BRÜHL, *B.* **26**, 285). Durch ca. 10 Minuten langes Kochen von d-Camphersäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid, das etwas Zinkchlorid gelöst enthält; man läßt erkalten und wäscht die erstarrte Krystallmasse mit Wasser, kalter Sodalösung und wieder mit Wasser aus (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 817).

Prismen (aus Benzol oder Aceton), Tafeln (aus Äther oder Alkohol + Aceton). Rhombisch (v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* **1**, 220; DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 86; POPE, *Z. Kr.* **28**, 131). F: 220—221° (ASCHAN, *C.* **1895** II, 971), 220,8° (BRÜHL, *B.* **24**, 3410), 221—222° (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 219), 222° (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 483). Beginnt bei ca. 130° zu sublimieren; siedet über 270° (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **64**, 160). Nicht unbeträchtlich flüchtig mit Wasserdampf (ASCHAN, *C.* **1895** II, 971). $D^{20,5}$: 1,194 (MALAGUTI, *A. ch.* [2] **64**, 160). Etwas löslich in Wasser (ASCHAN, *C.* **1895** II, 971); löst sich bei 14° in 123 Tln. 95%igem Alkohol, 68 Tln. Äther und 17 Tln. Benzol (DE M., *A. ch.* [5] **14**, 86 Anm.); sehr leicht löslich in Chloroform (BRÜHL, *B.* **26**, 285). $[\alpha]_D$: —7° 7′ (in Benzol; 0,7705 g in 28,85 ccm Lösung) (DE M., *A. ch.* [5] **14**, 86 Anm.), —0,8° (in Chloroform; c = 10 oder 20) (LOWRY, *Soc.* **73**, 1005; vgl. ASCHAN, *C.* **1895** II, 971). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1262,2 Cal. (LU., *A. ch.* [6] **23**, 221); bei konstantem Volumen: 1251,2 Cal., bei konstantem Druck 1252,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *Ph. Ch.* **10**, 419).

[d-Camphersäure]-anhydrid erleidet beim Erhitzen auf 270° im geschlossenen Rohr keine Umlagerung (ASCHAN, *C.* **1895** II, 971). Beim Verreiben mit Bariumperoxyd in Gegenwart von Wasser entstehen Wasserstoffperoxyd und camphersaures Barium (KINGZETT, *Soc.* **45**, 93; vgl. BRODIE, *A.* **129**, 284). Durch Reduktion erhält man linksdrehendes α-Campholid (S. 264), und zwar in geringer Ausbeute mit Natriumamalgam und alkoh. Schwefelsäure (HALLER, *C. r.* **122**, 293), in besserer Ausbeute mit Natrium und heißem Amylalkohol (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 910), in hoher Ausbeute durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel nach SABATIER und SENDERENS (EIJKMAN, *C.* **1907** I, 1616). Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr führt zunächst zu der Additionsverbindung $C_{10}H_{14}O_3 + Br_2$ (S. 456), weiteres Erhitzen zu [3-Brom-d-camphersäure]-anhydrid (S. 458) (WREDEN, *A.* **163**, 330). Mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid erhält man [d-Camphersäure]-dichlorid (Bd. IX, S. 754) (MOITESSIER, *C. r.* **52**, 871; *A.* **120**, 252). Beim Erwärmen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure entsteht Sulfocamphylsäure (Bd. XI, S. 368) (WALTER, *A. ch.* [2] **74**, 39; [3] **9**, 179). Beim Schütteln von 100 g [d-Camphersäure]-anhydrid mit 150 ccm wäßr. Ammoniak (D: 0,9) bis zur Lösung erhält man ein Gemisch von [d-Camphersäure]-α-amid (Bd. IX, S. 755) (Hauptprodukt) und -β-amid (NOYES, TAVEAU, *Am.* **32**, 287). Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf 160° führt zu reinem [d-Camphersäure]-imid (Syst. No. 3202) (WINZER, *A.* **257**, 309). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat auf 100° entsteht „Camphoryloxim" $C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot OH$ (Syst. No. 3202) (ERRERA,

G. **24** II, 336; LOWRY, *Soc.* **73**, 1004). [d-Camphersäure]-anhydrid wird durch Wasser erst bei längerem Kochen in d-Camphersäure verwandelt (LAURENT, *A.* **22**, 141; ASCHAN, *B.* **26**, 1642; *C.* **1895** II, 971). Läßt man [d-Camphersäure]-anhydrid in Chloroform-Lösung mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid über Nacht stehen, so entsteht unter Entwicklung von Kohlenoxyd Isolauronolsäure (Bd. IX, S. 56) und ein Gemisch von vier stereoisomeren 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure-lactonen (S. 261); läßt man die Einw. mehrere Wochen andauern, so verschwindet die Isolauronolsäure, und an ihre Stelle tritt ein Gemisch von 2 diastereoisomeren 2.4-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäuren-(1) (Bd. IX, S. 24) (PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1373; vgl. LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 356; BLANC, *C. r.* **123**, 750; *Bl.* [3] **15**, 1191; **23**, 27, 693). Mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht neben anderen Produkten 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(5) (Bd. IX, S. 632) (BURCKER, *Bl.* [3] **13**, 902), mit Toluol und Aluminiumchlorid dagegen 1.1.2- oder 1.2.2-Trimethyl-2 oder 3-toluyl-cyclopentan-carbonsäure-(5 oder 1) (Bd. X, S. 741) (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 2046). Beim Erhitzen mit überschüssigem Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 160° erhält man [d-Camphersäure]-α-methylester (Bd. IX, S. 749) (BRÜHL, BRAUNSCHWEIG, *B.* **26**, 285), beim Eintragen in eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat das Natriumsalz des [d-Camphersäure]-α-methylesters (WALKER, *Soc.* **61**, 1089; CAZENEUVE, *Bl.* [3] **9**, 91); methylalkoholfreies Natriummethylat liefert mit Camphersäureanhydrid in Benzol als Hauptprodukt α-Methylester, als Nebenprodukt β-Methylester (WEGSCHEIDER, *M.* **20**, 693). Durch allmähliches Eintragen von 182 g [d-Camphersäure]-anhydrid in eine Lösung von 23 g Natrium in 400 ccm absol. Alkohol erhält man [d-Camphersäure]-α-äthylester als Natriumsalz (WALKER, *Soc.* **63**, 496). Mehrstündiges Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 150° führt zu „Camphorylphenylhydrazin" $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3202) (CHAPLIN, *B.* **25**, 2566). Mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht neben anderen Produkten Dimethyl-α(?)-campholid (S. 268) (KOMPPA, *B.* **41**, 1041), mit Benzylmagnesiumchlorid ein Gemisch von a- und b-Dibenzyloxycampholsäure (Bd. X, S. 364) (HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1585).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_3 + Br_2$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]-anhydrid mit Brom im geschlossenen Rohr (WREDEN, *A.* **163**, 330). — Rubinrote Prismen. — Zerfällt an der Luft in Camphersäureanhydrid und Brom. Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr [3-Brom-d-camphersäure]-anhydrid (S. 458).

[d-Camphersäure]-imid $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>NH$ und seine Derivate $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>N\cdot R$, wie [d-Camphersäure]-alkylimide, -anil usw. s. Syst. No. 3202.

[d-Camphersäure]-β-isoimid $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid wird erhalten aus [d-Camphersäure]-β-amid (Bd. IX, S. 754) beim Erwärmen mit 4 Tln. Acetylchlorid auf dem Wasserbad (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 266), besser durch Schütteln mit 2 Tln. Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4316). — Das Hydrochlorid bildet unbeständige Krystalle. Es liefert beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak [d-Camphersäure]-β-nitril (Bd. IX, S. 757) (H., v. D.). — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (H., v. D.).

```
H2C—C(CH3)—C:NH
 |   C(CH3)2 O
H2C—CH——————CO
```

[d-Camphersäure]-β-methylisoimid $C_{11}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von Camphersäure-β-methylamid (Bd. IX, S. 755) mit 2 Tln. Phosphoroxychlorid auf 60° bis 65° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 269). — Flache Nadeln (aus Petroläther). F: 85—86,5°. Kp: 255—258° (unter geringer Zersetzung). Löst sich in verd. Salzsäure; die salzsaure Lösung scheidet nach einiger Zeit Camphersäure-β-methylamid aus. — $C_{11}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag.

```
H2C—C(CH3)—C:N·CH3
 |   C(CH3)2 O
H2C—CH——————CO
```

[d-Camphersäure]-β-p-tolylisoimid $C_{17}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Camphersäure-β-p-toluidid (Bd. XII, S. 938) bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid oder Acetylchlorid (ABATI, DE NOTARIS, *G.* **39** II, 233). — F: 144—146°; D_4^{20}: 1,209 (A., DE N., *G.* **39** II, 222). $[\alpha]_D^{15}$: +7,1° (in Alkohol; c = 1,06) (A., DE N., *G.* **39** II, 233).

```
H2C—C(CH3)—C:N·C6H4·CH3
 |   C(CH3)2 O
H2C—CH——————CO
```

[d-Camphersäure]-α-isoimid $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Camphersäure-α-amid (Bd. IX, S. 755) mit 4 Tln. Acetylchlorid auf dem Wasserbad (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 261), ferner beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gekühlte äther. Lösung von Camphersäure-α-nitril (Bd. IX, S. 757) (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 415). — Das krystallinische, unbeständige Hydrochlorid schmilzt

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2 O
H2C—CH——————C:NH
```

bei 156—158° unter Zersetzung (O., L.); es löst sich in Wasser, die Lösung scheidet nach kurzer Zeit Camphersäure-α-amid aus (H., v. D.); mit Kalilauge oder wäßr. Ammoniak liefert es Camphersäure-α-nitril (H., v. D.). — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$ (bei 65°) (H., v. D.). Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 120—130° (H., v. D.), 130—140° (O., L.). — $2C_{10}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 70°). Goldgelbe Schüppchen (O., L.).

[d - Camphersäure] - α - methylisoimid $C_{11}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Camphersäure-α-methylamid (Bd. IX, S. 755) mit 3 Tln. Acetylchlorid 1½ Stdn. auf ca. 80° oder mit 2 Tln. Phosphoroxychlorid auf 100—110° und zerlegt das entstandene salzsaure Salz mit überschüssiger Lauge in Gegenwart von Äther (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 15). — Tafeln (aus Äther). F: 134—136°; ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch dieses in Camphersäure-α-methylamid umgewandelt (H., v. D., *R.* **12**, 16). Mit Methylamin entsteht Camphersäure-bis-methylamid (Bd. IX, S. 757) (H., v. D., *R.* **12**, 16). Geht bei der Destillation in Camphersäure-methylimid (Syst. No. 3202) über (H., v. D., *R.* **12**, 17). — $C_{11}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (H., v. D., *R.* **14**, 268).

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / H_2C-CH———$C:N\cdot CH_3$

[d - Camphersäure] - α - äthylisoimid $C_{12}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Camphersäure-α-äthylamid durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 17). — Täfelchen (aus Petroläther). F: 80—82°.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / H_2C-CH———$C:N\cdot C_2H_5$

[d-Camphersäure]-α-p-tolylisoimid $C_{17}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Camphersäure-α-p-toluidid (Bd. XII, S. 939) ca. 2 Stdn. mit Phosphoroxychlorid oder Acetylchlorid unter Rückfluß und zersetzt das entstandene salzsaure Salz mit Kalilauge in Gegenwart von Äther (ABATI, DE NOTARIS, *G.* **39** II, 232). — Krystalle (aus Äther). F: 131°. D_4^{20}: 1,2103. $[\alpha]_D^{20}$: +16,7° (in Alkohol; c = 1,30). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 112° wieder Camphersäure-α-p-toluidid.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / H_2C-CH———$C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

[d-Camphersäure]-α-benzylisoimid $C_{17}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Camphersäure-α-benzylamid durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 17). — Täfelchen (aus Äther). F: 63—66°.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / H_2C-CH———$C:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

α - Oxim des Camphersäureanhydrids, Campher - α - hydroximsäure - anhydrid, „Camphoryloxim" (von CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 417 als „Camphonitrophenol" beschrieben) $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu N.N - Camphoryl - hydroxylamin und Derivate, Syst. No. 3202.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / H_2C-CH———$C:N\cdot OH$

[3-Chlor-d-camphersäure]-anhydrid, [w-Chlor-d-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Behandeln von 3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid (Bd. IX, S. 759) mit siedendem Wasser (MARSH, GARDNER, *Soc.* **69**, 82). Man erwärmt d-Camphersäure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, bis kein Anhydrid mehr auskrystallisiert, leitet dann unter weiterem Erhitzen auf dem Wasserbad ca. 16 Stdn. trocknes Chlor ein und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser (ASCHAN, *Acta Societatis Scientiarum Fennicae* **21**, No. 5, S. 214; *C.* **1895** II, 972). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 235° (M., G.), 234° (A.). 100 g absol. Alkohol lösen bei 18° 0,96 g (A.). Dreht, in Alkohol oder Chloroform gelöst, links (A.). — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 220—230° oder bei 2-stdg. Kochen mit Chloroform nicht um (A.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Gemisch von d-Camphersäure bezw. deren Anhydrid und l-Isocamphersäure (Bd. IX, S. 762) (A.). Beim Kochen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Sodalösung entstehen Lauronolsäure (Bd. IX, S. 56) und linksdrehende Camphansäure (Syst. No. 2619) (A.).

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / H_2C-CCl———CO

[2¹-Chlor-d-camphersäure]-anhydrid, [π-Chlor-d-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen der π-Chlor-d-camphersäure (Bd. IX, S. 759) mit Acetylchlorid (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 71, 16). Durch Erhitzen von Camphersäureanhydrid-π-sulfonsäurechlorid (Syst. No. 2632) (L., K.). — Tafeln (aus Chloroform). Sublimiert in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 196—197° (rasch erhitzt). Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle zeigen bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 193° bis 194°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Chloroform, Benzol, Aceton und heißem Essigester.

$H_2C-C(CH_3)$———CO / $C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ O / H_2C-CH———CO

[3-Brom-d-camphersäure]-anhydrid, [ω-Brom-d-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den Verbindungen $C_{10}H_{16}O_4 + Br_2$ (Bd. IX, S. 748) und $C_{10}H_{14}O_3 + Br_2$ (S. 456) durch Erhitzen im geschlossenen Rohr (WREDEN, *A.* **163**, 331). Durch Erwärmen von Camphersäureanhydrid mit Brom und Phosphor (RUPE, MAULL, *B.* **26**, 1200) oder mit Brom und Phosphortribromid (REYHER, Dissert. [Leipzig 1891], S. 28) und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser. Man erhitzt Camphersäure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad, dann nach Zusatz von 3 At.-Gew. Brom mehrere Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100°, behandelt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser und erwärmt das abgeschiedene Produkt mit konz. Ameisensäure (ASCHAN, *B.* **26**, 1640). Neben anderen Produkten aus l-Isocamphersäure (Bd. IX, S. 762) durch folgeweise Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Brom, Wasser und Ameisensäure (ASCHAN, *B.* **27**, 2112). — *Darst.* Man erhitzt 50 g trockene Camphersäure mit 105 g Phosphorpentachlorid 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad, gibt 44 g Brom zu, erhitzt 3—4 Stdn. zum schwachen Sieden, gießt nach dem Erkalten in das 6—8-fache Vol. kalten Wassers und erwärmt das abgeschiedene dicke Öl auf dem Wasserbad mit 80 g Eisessig + 20 g Wasser, wobei man bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur allmählich noch 150—200 g Wasser zusetzt (ASCHAN, *B.* **27**, 3505). — Derbe Krystalle (aus Chloroform oder Eisessig). Rhombisch bisphenoidisch (GRÜNLING, *A.* **227**, 3; WILKMAN, *B.* **26**, 1641; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 732). F: 215,5—216° (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1525), 215—216° (ASCH., *B.* **26**, 1641), 215° (WR.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Äther (AU., SCH.). 100 g Chloroform lösen bei 16° 8,47 g, bei 19° 8,89 g (ASCH., *Acta Societatis Scientiarum Fennicae* **21**, No. 5, S. 193). Dreht in Chloroform-Lösung links; lagert sich beim Erhitzen in trocknem Zustand oder mit Chinolin nicht um; wird durch Zinkstaub und heißen Eisessig zu einem Gemisch von [d-Camphersäure]-anhydrid und l-Isocamphersäure reduziert (ASCH., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 193; *C.* **1895** II, 971). Geht bei 3—4 Minuten langem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbad zum Teil in 3-Brom-d-camphersäure (Bd. IX, S. 759) über (KIPPING, *Soc.* **69**, 63). Wird durch kaltes Wasser auch bei sehr langem Stehen nicht angegriffen (AU., SCH.); beim Kochen mit Wasser erhält man allmählich Camphansäure (Syst. No. 2619) und etwas Lauronolsäure (Bd. IX, S. 56) (FITTIG, WORINGER, *A.* **227**, 3; ASCH., *B.* **27**, 2113). Ebenso entstehen beim Erwärmen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in wäßr. Lösung Camphansäure und etwas Lauronolsäure (ASCH., *B.* **27**, 2113, 3506). Beim Versetzen der siedenden alkoholischen Lösung mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in wenig Wasser entsteht nur Camphansäure (ASCH., *B.* **27**, 2114). Beim Stehenlassen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak, rascher beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die siedende Chloroform-Lösung erhält man Camphansäureamid (Syst. No. 2619) (AU., SCH.; vgl. WR.; LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **79**, 1290).

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  O
H2C—CBr————CO
```

[2¹-Brom-d-camphersäure]-anhydrid, [π-Brom-d-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus π-Brom-d-camphersäure (Bd. IX, S. 759) durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, besser durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid (KIPPING, *Soc.* **69**, 927). Beim Erhitzen von Camphersäure-anhydrid-π-sulfonsäurebromid (Syst. No. 2632) (LAPWORTH, K., *Soc.* **71**, 12). — Große Krystalle (aus Chloroform + Äther). Monoklin (sphenoidisch) (K., POPE, *Soc.* **71**, 970; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 733). F: 155° bis 156° (K.). Sublimiert in Nadeln; ist in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar (K.). Leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Essigester und Methylalkohol, ziemlich schwer in heißem Petroläther (K.). $[\alpha]_D^{18}$: —37,4° (in Aceton; c = 4,3) (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1468). — Löst sich in heißer Salpetersäure (D: 1,42) unter Bildung der π-Brom-d-camphersäure (K.). Wird durch siedendes Wasser nur langsam hydrolysiert (K.). Liefert mit Hydroxylamin „π-Brom-camphoryloxim" (Syst. No. 3202) (LOWRY, *Soc.* **83**, 967).

```
H2C—C(CH3)————————CO
 |   C(CH3)·CH2Br   O
H2C—CH————————————CO
```

α-Oxim des [π-Brom-camphersäure]-anhydrids, [π-Brom-campher-α-hydroximsäure]-anhydrid, „π-Brom-camphoryloxim" (von LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **69**, 317 als π-Brom-α-isonitro-campher" beschrieben) $C_{10}H_{14}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu N.N-[π-Brom-camphoryl]-hydroxylamin, Syst. No. 3202.

```
H2C—C(CH3)————————CO
 |   C(CH3)·CH2Br   O
H2C—CH————————————C:N·OH
```

[5 oder 1¹-Brom-d-camphersäure]-anhydrid, „[β-Brom-d-camphersäure]-anhydrid" $C_{10}H_{13}O_3Br$, Formel I bezw. II. *B.* Aus β-Brom-d-camphersäure (Bd. IX, S. 760) durch Kochen mit Acetanhydrid (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1468). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 142°. $[\alpha]_D^{18}$: —2,8° (in Aceton; c = 5). Unlöslich in Sodalösung.

```
    BrHC—C(CH3)—CO              H2C—C(CH2Br)—CO
I.   |   C(CH3)2  O         II.  |   C(CH3)2   O
    H2C—CH——————CO              H2C—CH———————CO
```

„β-Brom-camphoryloxim" $C_{10}H_{14}O_3NBr = C_8H_{13}Br<\begin{smallmatrix}CO\\C(:N\cdot OH)\end{smallmatrix}>O$. Vgl. hierzu N.N-[β-Brom-camphoryl]-hydroxylamin, Syst. No. 3202.

[3-Chlor-2¹-brom-d-camphersäure]-anhydrid, [w-Chlor-π-brom-d-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{12}O_3ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt π-Brom-d-camphersäure (Bd. IX, S. 759) mit Phosphorpentachlorid, leitet in das auf dem Wasserbad erhitzte Reaktionsprodukt Chlor ein, zersetzt mit Eiswasser und wäscht das abgeschiedene Produkt mit Wasser und verd. Alkohol (KIPPING, *Soc.* **75**, 135). — Prismen (aus Chloroform). Rhombisch (bisphenoidisch) (POPE, *Soc.* **75**, 136; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 734). F: 214—215°; $[\alpha]_D^{14}$: —26,1° (in Chloroform; c = 4,6) (K.). — Durch langes Kochen mit viel Wasser, besser durch allmählichen Zusatz von Wasser zu der siedenden Lösung in Eisessig erhält man π-Brom-camphansäure (Syst. No. 2619) (K.).

$H_2C-C(CH_3)$——CO
| $C(CH_3)\cdot CH_2Br$ O
H_2C-CCl——CO

[3.2¹-Dibrom-d-camphersäure]-anhydrid, [w.π-Dibrom-d-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{12}O_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt ein Gemisch von π-Brom-d-camphersäure (Bd. IX, S. 759) und $^1/_{10}$ Tl. Phosphor im Lauf von 3 Stdn. unter schließlichem Erwärmen auf dem Wasserbad mit ca. 2 Tln. Brom und schüttelt das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser und verd. Alkohol (KIPPING, *Soc.* **75**, 130). — Tafeln (aus Chloroform). Rhombisch (bisphenoidisch) (POPE, *Soc.* **75**, 132; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 733). F: 209—210°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in heißem Chloroform, Essigester, Eisessig und kaltem Aceton, mäßig löslich in kaltem Benzol, schwer in kaltem Äther und Alkohol. $[\alpha]_D^{14}$: —31,2° (in Chloroform; c = 4,6). — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad erhält man die w.π-Dibrom-d-camphersäure (Bd. IX, S. 760). Durch Kochen mit Wasser oder mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat geht die Verbindung in π-Brom-camphansäure (Syst. No. 2619) über. Durch Behandlung mit siedender alkoholischer oder überschüssiger wäßriger Kalilauge oder durch Kochen mit Silbernitrat in Eisessig werden beide Bromatome eliminiert unter Bildung der w-Oxy-cis-π-camphansäure (Syst. No. 2624).

$H_2C-C(CH_3)$——CO
| $C(CH_3)\cdot CH_2Br$ O
H_2C-CBr——CO

b) ***Rechtsdrehende Form, [l-Camphersäure]-anhydrid*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus l-Camphersäure (Bd. IX, S. 760) durch Erhitzen oder durch Einw. von Acetylchlorid in der Kälte (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 142, 152, 187; *C.* **1895** II, 971). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Rhombisch (v. KRAATZ, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 184; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 731). F: 220—221°. 100 g Benzol lösen bei 20° 6,26 g, 100 g absol. Alkohol bei 20° 1,18 g. Dreht in Benzol-Lösung rechts. — Lagert sich bei 16-stdg. Erhitzen auf 260° im geschlossenen Rohr nicht um.

$H_2C-C(CH_3)-CO$
| $C(CH_3)_2$ O
H_2C-CH——CO

[3-Chlor-l-camphersäure]-anhydrid, [w-Chlor-l-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus l-Camphersäure durch folgeweise Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Chlor und Wasser (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 218; *C.* **1895** II, 972). — Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform). F: 234°. Schwer löslich in Äther. 100 g absol. Alkohol lösen bei 17,8° 1,1 Tle.

$H_2C-C(CH_3)-CO$
| $C(CH_3)_2$ O
H_2C-CCl——CO

[3-Brom-l-camphersäure]-anhydrid, [w-Brom-l-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 5 g l-Camphersäure mit 11 g Phosphorpentachlorid, dann nach Zusatz von 5 g Brom noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad, gießt in Eiswasser, setzt etwas schweflige Säure zu und läßt die äther. Lösung des ausgeschiedenen Öls noch einige Tage über Wasser stehen (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 203; *C.* **1895** II, 972). — Krystalle (aus Chloroform). Rhombisch bisphenoidisch (WIIK, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 203; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 733). F: 216°. 100 g Chloroform lösen bei 18,5° 8,91 g. In Chloroform-Lösung rechtsdrehend. — Geht beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat in rechtsdrehende Camphansäure (Syst. No. 2619) über.

$H_2C-C(CH_3)-CO$
| $C(CH_3)_2$ O
H_2C-CBr——CO

c) ***Inakt. Form, dl-Camphersäure-anhydrid*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dl-Camphersäure (Bd. IX, S. 760) beim Erhitzen für sich (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 154) oder mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 146; **89**, 800), ferner durch Einw. von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (A., *B.* **27**, 2010; *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 154, 189). Durch ca. 10 Minuten langes Erhitzen der dl-Isocamphersäure (Bd. IX, S. 763) über ihren Schmelzpunkt (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 168). Aus gleichen Teilen der optischen Komponenten (A., *B.* **27**, 2011). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (v. KRAATZ, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 189; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 732). F: 221° (A., *B.* **27**, 2011; vgl. ARMSTRONG, TILDEN, *B.* **12**, 1756; P., TH., *Soc.* **85**, 146).

$H_2C-C(CH_3)-CO$
| $C(CH_3)_2$ O
H_2C-CH——CO

100 g absol. Alkohol lösen bei 20° 1,88 g (A., *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 189). — Liefert mit Natrium und siedendem Alkohol oder durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel inakt. α-Campholid (S. 265) (KOMPPA, *B.* **41** 4471).

[3-Chlor-dl-camphersäure]-anhydrid, [w-Chlor-dl-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den optischen Komponenten in siedendem Alkohol (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 219; *C.* **1895** II, 972). — Nadeln (aus heißem Alkohol), oktaederähnliche Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). F: 234°. 100 g absol. Alkohol lösen bei 18,5° 1,26 g.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / $H_2C-CCl-CO$

[2¹-Chlor-dl-camphersäure]-anhydrid, [π-Chlor-dl-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Kochen der π-Chlor-dl-camphersäure (Bd. IX, S. 761) mit Acetylchlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 968). — Undeutliche, farnartige Aggregate. F: 193—194°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Petroläther, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in heißem Essigester und kaltem Chloroform.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ O / $H_2C-CH-CO$

[3-Brom-dl-camphersäure]-anhydrid, [w-Brom-dl-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 100 g dl-Camphersäureanhydrid, 120 g Phosphorpentachlorid und 30 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad, tropft in die abgekühlte Mischung Brom, gießt in kaltes Wasser und erwärmt das abgeschiedene Öl mit wäßr. Essigsäure (NOYES, WARREN, *Am.* **28**, 482). Durch Vereinigung der optischen Komponenten in Chloroform (ASCHAN, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 205; *C.* **1895** II, 972). — Körnige Krystalle (aus Chloroform). Rhombisch (WIIK, *Acta Soc. Sc. Fenn.* **21**, No. 5, S. 205; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 733). F: 216° (A.). 100 g Chloroform lösen bei 20° 6,24 g, 100 g Alkohol 0,363 g (A.).

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ O / $H_2C-CBr-CO$

[2¹-Brom-dl-camphersäure]-anhydrid, [π-Brom-dl-camphersäure]-anhydrid $C_{10}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen einer Lösung der π-Brom-dl-camphersäure (Bd. IX, S. 762) in Acetylchlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* **71**, 970). — Kleine Prismen (aus kaltem Äther). F: 155—156°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Essigester, mäßig in kaltem Äther, sehr wenig in kaltem Petroläther.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)\cdot CH_2Br$ O / $H_2C-CH-CO$

7. ***Lacton der 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-on-(4)-carbonsäure-(1), Lacton der Oxycamphonsäure, Camphonolacton*** $C_{10}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus „Dibromcampholid" (S. 266) beim Kochen mit Alkohol unter allmählichem Zusatz von konzentrierter wäßriger Kalilauge (FORSTER, *Soc.* **69**, 43). — Platten (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 174°. Leicht löslich in heißem, etwas in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —117,3° (1,1826 g in 25 ccm Chloroform). — Gibt mit Brom ein Bromcamphonolacton vom Schmelzpunkt 196—197° (s. u.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Oxycamphonsäure (Bd. X, S. 945). Reagiert nicht mit wäßr. Ammoniak oder mit Phenylhydrazin.

O———CO / $OC<{CH\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2-CH_2}>C\cdot CH_3$

Bromcamphonolacton vom Schmelzpunkt 196—197° $C_{10}H_{13}O_3Br$. *B.* Bei kurzem Stehenlassen des Camphonolactons mit Brom (FORSTER, *Soc.* **69**, 44). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien.

Bromcamphonolacton vom Schmelzpunkt 110—111° $C_{10}H_{13}O_3Br$. *B.* Man kocht Dibromcamphonsäure (Bd. X, S. 619) mit Eisessig + Natriumacetat (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **77**, 457). Beim Kochen von Dibromcamphonsäure mit Sodalösung (L., CH.). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig, weniger leicht in Benzol, unlöslich in Petroläther.

Tribromcamphonolacton $C_{10}H_{11}O_3Br_3$. *B.* Beim Erwärmen von Dibromcamphonsäure mit überschüssigem Brom (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **77**, 458). — Nadeln (aus Chloroform). F: 166—167°; ziemlich leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Benzol, Alkohol, unlöslich in Petroläther (LA., CH.). — Liefert bei Spaltung mit Alkali und Oxydation des entstehenden Produktes mit Natriumhypobromit als Hauptprodukt β-Camphoransäure (Syst. No. 2621) neben kleinen Mengen Trimethylbernsteinsäure und Camphoronsäure (LA., LENTON, *Soc.* **81**, 18).

8. ***Pseudocamphersäure-anhydrid*** $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Aus Pseudocamphersäure (Bd. IX, S. 765) durch Erhitzen mit Acetylchlorid (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 40). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—54°. Flüchtig. Sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten.

8. **{1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(4)}-anhydrid, [p-Menthan-dicarbonsäure-(1.8)]-anhydrid** $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen der „cis"-p-Menthan-dicarbonsäure-(1.8) (Bd. IX, S. 768) mit Essigsäureanhydrid (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **145**, 256; *Bl.* [4] **3**, 144). — Körner (aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt in geschlossenem Röhrchen zwischen 145° und 148°; zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Quecksilber-Bad. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-on-(2)(?) (Bd. VII, S. 164) über.

$$\begin{array}{l} OC\text{———}O\text{———}CO \\ CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_6H_4O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3.4-dimethylen-furantetrahydrid, [α.α'-Dimethylen-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_6H_4O_3 = \begin{array}{c} H_2C:C\text{——}C:CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{array}$. Diese noch nicht bekannte Verbindung wird als Stammsubstanz gewisser farbiger Derivate ***Fulgid*** genannt; die Stellungsbezeichnung in den vom Namen „Fulgid" abgeleiteten Namen erfolgt nach dem Schema $\begin{array}{c} (\delta)\ H_2C:C\text{——}C:CH_2\ (\alpha) \\ OC\cdot O\cdot CO \end{array}$ (vgl. STOBBE, *B.* **38**, 3674 ff.).

2. ***[Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid(?)*** $C_6H_4O_3 = \begin{array}{l} H_2C\cdot C\cdot CO \\ H_2C\cdot C\cdot CO \end{array}{>}O(?)$. *B.* Beim Erhitzen der Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 769) auf 190—200° (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **65**, 977). — Harz. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine isomere, nicht näher beschriebene Säure $C_6H_6O_4$ (äußerst leicht löslich in Wasser und Äther).

2. Dioxo-Verbindungen $C_7H_6O_3$.

1. ***1.1¹-Oxido-1-methyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6), 1.1¹-Epoxy-1-methyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6)***[1] $C_7H_6O_3 = OC{<}^{CH_2\cdot CO}_{CH:CH}{>}C{<}^{CH_2}_{O}$.

2.3.5-Tribrom-1.1¹-oxido-1-methyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6)-anil-(6), 2.3.5-Tribrom-1.1¹-epoxy-1-methyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6)-anil-(6)[1] $C_{13}H_8O_2NBr_3 = OC{<}^{CHBr\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}_{CBr\text{=====}CBr}{>}C{<}^{CH_2}_{O}$. Eine Verbindung $C_{13}H_8O_2NBr_3$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 134.

2. ***[Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_7H_6O_3 = H_2C{<}^{CH_2\cdot C\cdot CO}_{CH_2\cdot C\cdot CO}{>}O$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 1 g Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 769) mit 6 g Acetylchlorid (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 662). — Öl. — Regeneriert mit Wasser Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2).

3. Dioxo-Verbindungen $C_8H_8O_3$.

1. ***[Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [Δ¹-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid*** $C_8H_8O_3 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \end{array}{>}O$. *B.* Bei langsamer Destillation von Hydropyromellitsäure (Bd. IX, S. 996) oder Isohydropyromellitsäure (Bd. IX, S. 996) (BAEYER, *A.* **166**, 346; **258**, 205). Beim Erhitzen von Δ²-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 770) auf 220—230° (B., *A.* **258**, 203) im Vakuum (ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 150). Durch Erhitzen von [Δ³-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (S. 462) auf 220—230° (ABATI,

---

[1]) Zur Bezeichnung „epoxy" vgl. *B.* **65** [1932], *Abt. A*, S. 15, Nr. 24.

DE BERNARDINIS, *C.* **1905** I, 1319; *G.* **36** II, 828). — Tafeln (aus Äther). F: 74° (B., *A.* **258**, 204; A., V.). Verflüchtigt sich sehr leicht schon bei 100° (B., *A.* **258**, 204). Leicht löslich in Äther (B., *A.* **166**, 347). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: A., V. — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform: A., *G.* **38** II, 579, 582. Gibt mit Ammoniak in alkoholischer oder ätherischer Lösung das Ammoniumsalz des Δ^1-Tetrahydrophthalsäure-monoamids (Bd. IX, S. 770) (KÜSTER, *H.* **55**, 519, 520). Liefert mit der äquimolekularen Menge Anilin in Acetonlösung Δ^1-Tetrahydrophthalsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 311) (PIUTTI, A., *B.* **36**, 999; *G.* **33** II, 8).

2. ***[Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [Δ^2-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid*** $C_8H_8O_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH:C\text{—}CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Beim Erwärmen von Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 770) mit Acetylchlorid (BAEYER, *A.* **258**, 202). — Prismen (aus Äther). F: 78—79° (B.), 77—78° (ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 151). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: A., V. — Löst sich leicht in heißem Wasser unter Rückbildung der Δ^2-Tetrahydrophthalsäure (B.). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform: ABATI, *G.* **38** II, 579, 583.

3. ***[Cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [Δ^3-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid*** $C_8H_8O_3 = \begin{matrix} HC:CH\cdot CH\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Phthalsäureanhydrid in Sodalösung aufnimmt, mit Natriumamalgam behandelt und auf das entstandene Gemisch hydrierter Phthalsäuren Acetylchlorid einwirken läßt (ABATI, DE BERNARDINIS, *C.* **1905** I, 1319; *G.* **36** II, 824, 828). — Blättchen. F: 70° (A., DE B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; löslich in Sodalösung (A., DE B.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: A., VERGARI, *G.* **39** II, 151. — Geht bei 3-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 220—230° in [Δ^1-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (S. 461) über (A., DE B.). Durch Behandeln mit Bromdampf und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus wäßr. Alkohol entsteht 3.4-Dibrom-cis-hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 731) (A., DE B.). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform: A., *G.* **38** II, 579, 585.

4. ***[Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [Δ^4-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid*** $C_8H_8O_3 = \begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \\ HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix}\!\!>O$.

a) Anhydrid der cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure $C_8H_8O_3$. *B.* Beim Aufkochen von cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 771) mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **269**, 203). Aus der inakt. Form der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 771) durch $^1/_4$-stdg. Kochen mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (B., *A.* **269**, 203). Aus dem Anhydrid der inakt. Form der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure beim Erhitzen auf 210—220° (B., *A.* **258**, 212; **269**, 203). — Tafeln (aus Äther). F: 58—59° (B.; ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 152)¹). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: A., V. — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform: A., *G.* **38** II, 579, 585. Regeneriert beim Kochen mit Wasser cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (B., *A.* **269**, 203).

b) Anhydrid der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure $C_8H_8O_3$.

α) Anhydrid der inakt. Form. *B.* Bei längerem Kochen der inakt. Form der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 771) mit Acetylchlorid (BAEYER, *A.* **258**, 211; ABATI, DE HORATIIS, *G.* **39** I, 559). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 130° (ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 152), 131° (A., DE H.), 140° (B., *A.* **258**, 211). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: A., V. — Geht beim Erhitzen auf 210—220° in das Anhydrid der cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure über (B., *A.* **258**, 212; **269**, 203). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform: A., *G.* **38** II, 579, 586.

β) Anhydrid der rechtsdrehenden Form. *B.* Aus der rechtsdrehenden Form der trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 772) bei 8—10-stdg. Kochen mit $3^1/_2$ Tln. Acetylchlorid (ABATI, DE HORATIIS, *G.* **39** I, 559). — Blättchen. F: 128°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +6,6° (in alkoh. Lösung; c = 1).

5. ***[Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)]-anhydrid, [Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (Bd. IX, S. 772) mit Acetylchlorid (W. H. PERKIN jun., PICKLES, *Soc.* **87**, 303). Man kocht Δ^2-Tetrahydroiso-

$$\begin{matrix} H_2C\text{—}CH\text{—}CO \\ H_2C\quad CH\quad O \\ H_2C\text{—}C\text{——}CO \end{matrix}$$

¹) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erhielten DIELS, ALDER (*A.* **460**, 104, 113) durch Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Butadien ein bei 103—104° schmelzendes Anhydrid der cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure.

phthalsäure oder cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure (Bd. IX, S. 772) mit Essigsäureanhydrid und destilliert das erhaltene Produkt unter vermindertem Druck (W. H. P. jun., Pi.). — Platten (aus Benzol + Petroläther). F: 78—80°. Fast unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in warmem Benzol, schwer in Äther. — Bildet mit Wasser Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure. Gibt mit Anilin in Benzol Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 311).

4. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. *[1.1-Dimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(2.5)]-anhydrid, Isodehydroapocamphersäureanhydrid* $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isodehydroapocamphersäure (Bd. IX, S. 777) durch mehrstündiges Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid oder der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (Komppa, *A.* **368**, 149). — Undeutliche Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 193—195°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Isodehydroapocamphersäure zurück.

HC—CH——CO
‖ C(CH_3)$_2$ O
HC—CH——CO

2. *{Bicyclo-[0.1.4]-heptan-dicarbonsäure-(1.7)}-anhydrid, [Norcaran-dicarbonsäure-(1.7)]-anhydrid* $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen der cis-Norcaran-dicarbonsäure-(1.7) (Bd. IX, S. 778) mit Acetylchlorid (Braren, Buchner, *B.* **33**, 3456). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 86—87°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

$H_2C\cdot CH_2\cdot C$ <CO·O / >CH·CO
$H_2C\cdot CH_2\cdot CH$

5. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_3$.

1. *2.5-Dioxo-3.4-diisopropyliden-furantetrahydrid, Diisopropyliden-bernsteinsäureanhydrid, Tetramethylfulgid* $C_{10}H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2C:C$——$C:C(CH_3)_2$ / OC·O·CO. *B.* Beim Auflösen von Tetramethylfulgensäure (Bd. II, S. 808) in der 5-fachen Menge kaltem Acetylchlorid (Stobbe, Lenzner, *B.* **38**, 3678). — Farblose Schuppen (aus Petroläther). F: 59,5°. Sehr beständig gegen heißes Wasser.

2. *$3^1.4^1$-Dioxo-2.5-dimethyl-3.4-diäthyl-furan, 2.5-Dimethyl-3.4-diacetyl-furan* $C_{10}H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C$——$C\cdot CO\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 4 g symm. Tetraacetyl-äthan (Bd. I, S. 812) in 7 ccm kalter konzentrierter Schwefelsäure (Mulliken, *Am.* **15**, 532). Beim Aufkochen von 2 g symm. Tetraacetyl-äthan mit 5 ccm Salzsäure (D: 1,19) (Zanetti, *G.* **23** II, 307). — Nadeln (aus Wasser). F: 63° (M.), 62,5° (Z.).

3. *[1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.3)]-anhydrid, Isodehydrocamphersäureanhydrid* $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Destillation von Dehydro-[d-camphersäure] (Bd. IX, S. 778), neben „γ-Lauronolsäure" (Bd. IX, S. 55) (Bredt, Houben, Levy, *B.* **35**, 1287). — F: 182—183°.

HC—C(CH_3)—CO
‖ C(CH_3)$_2$ O
HC—CH——CO

6. 2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-isobutyliden-furantetrahydrid, Isopropyliden-isobutyliden-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Dimethyl-δ-isopropyl-fulgid $C_{11}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH:C$——$C:C(CH_3)_2$ / OC·O·CO.

B. Aus Dimethyl-isopropyl-fulgensäure (Bd. II, S. 808) und der 10-fachen Menge Acetylchlorid (Stobbe, Leuner, *B.* **38**, 3684). — Farblose Blättchen (aus Petroläther). F: 72°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

7. Lacton der 3-[β-Oxy-propyl]-campher-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{20}O_3$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3-Allyl-campher-carbonsäure-(3)-methylester (Bd. X, S. 653) (Haller, *C. r.* **136**, 792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°. — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in die zugehörige — nicht näher beschriebene — 3-[β-Oxy-propyl]-campher-carbonsäure-(3) über, die Krystalle von unscharfem Schmelzpunkt bildet und sich wieder leicht lactonisiert.

H_2C—C(CH_3)—CO
| C(CH_3)$_2$ | CO—O
H_2C—CH——C—$CH_2\cdot CH\cdot CH_3$

8. 5-n-Octyl-2.3- oder 2.4-diacetyl-furan $C_{16}H_{24}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot\overset{HC\!=\!\!=C.CO\cdot CH_3}{C\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH_3}$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot\overset{CH_3\cdot CO\cdot C\!=\!\!=CH}{C\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH_3}$ (systematische Stammverbindung des Octyldiacetylthiophens).

5-n-Octyl-2.3- oder 2.4-diacetyl-thiophen $C_{16}H_{24}O_2S = SC_4H(CO\cdot CH_3)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-n-Octyl-thiophen (S. 46) mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid (v. SCHWEINITZ, *B.* **19**, 646). — Dicker Sirup, der in der Kälte erstarrt. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 5-n-Octyl-thiophen-dicarbonsäure-(2.3 oder 2.4) (Syst. No. 2595). Liefert mit Hydroxylamin ein bei 58° schmelzendes Oxim.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_8H_6O_3$.

1. *[Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [$\Delta^{1.3}$-Dihydro-phthalsäure]-anhydrid* $C_8H_6O_3$ = $\begin{matrix}HC\!:\!CH\cdot C\cdot CO\\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Phthalsäureanhydrid in Sodalösung aufnimmt, mit Natriumamalgam in der Wärme behandelt und auf das entstandene Gemisch hydrierter Phthalsäuren Acetylchlorid einwirken läßt (ABATI, DE BERNARDINIS, *C.* **1905** I, 1319; *G.* **36** II, 824, 831). — Schuppen. F: 59° (A., DE B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Wasser; leicht löslich in Sodalösung (A., DE B.). — Geht beim Erhitzen auf 210—230° in [$\Delta^{2.5}$-Dihydrophthalsäure]-anhydrid (s. u.) über (ABATI, CONTALDI, *C.* **1906** II, 876; *G.* **36** II, 838, 841; ABATI, *C.* **1907** I, 886; *G.* **38** I, 153). Addiert weder Brom noch Bromwasserstoff (A., DE B.).

2. *[Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [$\Delta^{1.4}$-Dihydro-phthalsäure]-anhydrid* $C_8H_6O_3$ = $\begin{matrix}HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\\ HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus $\Delta^{1.4}$-Dihydrophthalsäure (Bd. IX, S. 781) beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **269**, 205). Beim Kochen von $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (Bd. IX, S. 781) mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **269**, 204). — Blättchen. F: 134—135° (B.). Sublimiert äußerst leicht (B.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 148.

3. *[Cyclohexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [$\Delta^{2.4}$-Dihydro-phthalsäure]-anhydrid* $C_8H_6O_3$ = $\begin{matrix}HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\\ HC\cdot CH\!:\!C\!-\!-CO\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Man läßt $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure (Bd. IX, S. 781) mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur stehen, bis Lösung erfolgt (BAEYER, *A.* **269**, 199). — Würfel (aus Chloroform). F: 102—104°. — Leicht löslich in heißem Wasser unter Rückbildung der $\Delta^{2.4}$-Dihydrophthalsäure.

4. *[Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [$\Delta^{2.5}$-Dihydro-phthalsäure]-anhydrid* $C_8H_6O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH\!:\!C\!-\!-CO\\ HC\!:\!CH\cdot CH\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Bei etwa 2-stündigem Erhitzen von 3,5 g [$\Delta^{1.3}$-Dihydrophthalsäure]-anhydrid (s. o.) im Einschmelzrohr auf 210° bis 230° (ABATI, CONTALDI, *C.* **1906** II, 876; *G.* **36** II, 838, 841; A., *C.* **1907** I, 886; *G.* **38** I, 153). — Schuppen (aus Benzol + Petroläther). F: 73—74° (A.). Leicht flüchtig (A.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 149. — Liefert mit Natriumamalgam und Sodalösung in der Wärme Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 770) (A.).

5. *[Cyclohexadien-(2.6)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [$\Delta^{2.6}$-Dihydro-phthalsäure]-anhydrid* $C_8H_6O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH\!:\!C\cdot CO\\ H_2C\cdot CH\!:\!C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Tl. $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure (Bd. IX, S. 782) mit 6 Tln. Acetylchlorid (BAEYER, *A.* **269**, 196). — Tafeln oder Prismen. F: 83—84° (B.). Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform (B.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 149. — Verharzt sehr leicht schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad, indem zugleich Phthalsäureanhydrid sublimiert (B.).

6. *[Cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid, [$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure]-anhydrid* $C_8H_6O_3$ = HC:CH·CH·CO / HC:CH·CH·CO >O. *B.* Beim Erhitzen von cis- oder trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure (Bd. IX, S. 783) mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **269**, 148, 193, 194). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 99—100° (B.). Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 149.

2. **1-α-Furyl-cyclohexandion-(3.5)** bezw. **1-α-Furyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)** $C_{10}H_{10}O_3$, Formel I bezw. II, **[α-Furyl]-dihydroresorcin.** *B.* Man kocht 2-α-Furyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 2620) mit Sodalösung 8—10 Stunden lang, extrahiert mit Äther und destilliert diesen ab (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 312). — Prismen (aus siedendem Wasser). Schmilzt gegen 150° (Zers.) (V., E.). Schwer

I. HC—CH / HC·O·C·HC<CH₂·CO / CH₂·CO>CH₂ II. HC—CH / HC·O·C·HC<CH₂—CO / CH₂·C(OH)>CH

löslich in kaltem Wasser (V., E.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 1,5 × 10^{-5} (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 194). — Wird durch Alkalihypohalogenite, am besten durch Chlorkalk, unter Bildung von β-[α-Furyl]-glutarsäure (Syst. No. 2595) gespalten (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**, 245). Liefert in Sodalösung mit Benzoldiazoniumchlorid das 4-Phenylhydrazon des 1-α-Furyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (S. 567) (V., E.).

Monoanil $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [α-Furyl]-dihydroresorcin (s. o.) mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 313). — Prismen (aus Alkohol). F: 214°.

HC—CH / HC·O·C·HC<CH₂———CO / CH₂·C(:N·C₆H₅)>CH₂

Dioxim $C_{10}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [α-Furyl]-dihydroresorcin (s. o.) und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. Soda in alkoholisch-wäßriger Lösung (V., E., *A.* **294**, 313). — Krystallinischer Niederschlag. Sintert bei 175° und schmilzt gegen 180°. Leicht löslich in Alkalilauge, unlöslich in Sodalösung.

HC—CH / HC·O·C·HC<CH₂·C(:N·OH) / CH₂·C(:N·OH)>CH₂

3. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{20}O_3$.

1. *Dihydrosantonin* $C_{15}H_{20}O_3$, s. Formel I.

Dichlor-dihydrosantonin $C_{15}H_{18}O_3Cl_2$, s. Formel II[1]). *B.* Bei 10—11-stündigem langsamem Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von Santonin (S. 499) (SESTINI.

I. (Strukturformel: H₂C, CH₂, C(CH₃), CH₂, CH₂, OC, C=C, CH, CH·CH·CH₃, CH₃, O—CO)

II. (Strukturformel: ClHC, CH(Cl), C(CH₃), CH₂, CH₂, OC, C=C, CH, CH·CH·CH₃, CH₃, O—CO)

Bl. [2] **5**, 204) oder besser beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von Santonin in Chloroform (WEDEKIND, KOCH, *B.* **38**, 434). Beim Versetzen einer alkoholisch-salzsauren Lösung von Santonin mit Kaliumchlorat (HELDT, *A.* **63**, 33). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei 140° gelb und zersetzt sich gegen 175° (W., K.), gegen 190° (O. SCHMIDT, *Neues Jahrb. für Pharmacie* **23**, 28; *Z.* **1865**, 320). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Äther (S.). $[\alpha]_D^{15}$: —23° (in Alkohol; c = 1) (HESSE, *A.* **176**, 126). Färbt sich im direkten Sonnenlichte langsam gelb; mit alkoh. Kali entsteht eine rote Färbung (S.). Die alkoh. Lösung schmeckt bitter (HELDT). — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler oder bei kurzem Kochen mit Anilin in Alkohol in Chlorsantonin (S. 507) über (RÖDIGER, Dissertation [Tübingen 1908], S. 28, 55, 56; vgl. W., TETTWEILER, *B.* **64** [1931], 391).

---

[1]) So formuliert auf Grund einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 387. Diese Verbindung wurde früher als Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}O_3Cl_2$ beschrieben.

2. *Dihydrometasantonin* $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_{13}H_{14}O(:O)_2$ [1]. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Zinkstaub in ein abgekühltes Gemisch aus 3 g Metasantoninoxim (S. 509), 125 g rauchender Salzsäure und 150 g Wasser (FRANCESCONI, *G.* 25 II, 466). Durch Reduktion von Metasantonin $C_{15}H_{18}O_3$ (S. 508) mit Zinkstaub in kalter Salzsäure, neben anderen Produkten (FR., *G.* 25 II, 467). — Nädelchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 181—182°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther; unlöslich in Alkalicarbonaten (FR., *G.* 25 II, 466). $[\alpha]_D^{20}$: —102,6° (in Chloroform; c = 2,9) (FR., *G.* 25 II, 466).

Dihydrometasantoninoxim $C_{15}H_{21}O_3N = (CH_3)_2C_{13}H_{14}O(:O):N\cdot OH$. *B.* Aus Dihydrometasantonin (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Calciumcarbonat (FR., *G.* 25 II, 466). — Nädelchen (aus wäßr. Alkohol). Bräunt sich bei 190° und schmilzt bei 196°. Sehr wenig löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Essigsäure. $[\alpha]_D^{20}$: —239° (in Alkohol; c = 1,79).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{30}O_3$.

1. *[α-Dicamphandisäure]-anhydrid* $C_{20}H_{30}O_3 = \begin{matrix} C_9H_{15}\cdot CO \\ C_9H_{15}\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) in Toluol mit Natrium, Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser und Ansäuern der wäßr. Lösung (ODDO, *G.* 27 I, 150, 193). In gleicher Weise durch Einw. von Natrium auf Campher (O., *R. A. L.* [5] 6 I, 222, 228; *G.* 27 I, 203, 206; vgl. KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 494). — Schuppen (aus Alkohol). F: 143—144°; $[\alpha]_D^{15}$: —142° (in Alkohol; p = 1,1) (O., *G.* 27 I, 194). — Gibt mit warmer Natronlauge α-Dicamphandisäure (Bd. IX, S. 790) (O., *G.* 27 I, 194).

2. *Anhydrid der niedrigerschmelzenden β-Dicamphandisäure* $C_{20}H_{30}O_3 = \begin{matrix} C_9H_{15}\cdot CO \\ C_9H_{15}\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Bei 2-stündigem Erhitzen der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden β-Dicamphandisäure (Bd. IX, S. 790) mit Acetylchlorid auf 120—130° (ODDO, *G.* 27 I, 191, 192). Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zur Lösung der niedrigerschmelzenden β-Dicamphandisäure in Alkalilauge (O.). — Krystallinisch. F: 162°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_8H_4O_3$.

1. *2.3-Dioxo-cumaran, Cumarandion* $C_8H_4O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>CO$. Die unter dieser Formel von STOERMER, *B.* 42, 201 beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von ihm als Cumarandion-oxim-acetat-(2) (S. 467) erkannt worden. Das wirkliche Cumarandion wurde von FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 45, 154 dargestellt.

2-Oxim, Oximino-cumaranon $C_8H_5O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C:N\cdot OH$. *B.* Zu einer Lösung von 5 g Natrium in 60 g absol. Alkohol gibt man eine Suspension von 5 g 2-Nitro-cumaron (S. 59) in 60 g absol. Alkohol, läßt das Gemisch 5—6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und säuert nach Wasserzusatz an; als Nebenprodukte entstehen dabei Salicylsäure, Blausäure und andere Produkte (STOERMER, KAHLERT, *B.* 35, 1644). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 172° (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Chloroform. — Durch Kochen mit Natronlauge entsteht Salicylsäure. Beim Behandeln mit konz. Natriumäthylatlösung erhält man ein orangerotes Natriumsalz. Beim Kochen mit Säuren bildet sich 2-Oxy-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 949).

---

[1]) Die dem Dihydrometasantonin von FRANCESCONI, *G.* 29 II, 197, 236 zugeschriebene Konstitution (s. nebenstehende Formel) ist durch die nachstehenden Untersuchungen über die Konstitution des Santonins, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienen sind, unhaltbar geworden: CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2368; 1930, 1110; CL., HA., *Soc.* 1930, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* 13, 1117; TSCHITSCHIBABIN, SCHTSCHUKINA, *B.* 63, 2793; WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* 64, 387, 1796.

CH₃ / H₂C—C—CH—CH₂—CH—O / OC—C—CH—CH₂—CH·CH(CH₃)·CO / CH₃

2-Oximacetat, Acetyloximino-cumaranon $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4<^{CO}_{O}>C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. STOERMER, *B.* 45 [1912], 162; BRACHMANN, Dissertation [Rostock 1911], S. 71. — *B.* Aus der Natriumverbindung des Oxims (S. 466) und Essigsäureanhydrid in wäßr. Lösung (HALBERKANN, Dissertation [Rostock 1908], S. 52). Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-cumaranons (S. 119) bei der Zersetzung durch Essigsäure (ST., *B.* 45, 163; BR.; vgl. ST., *B.* 42, 201). — Fast farblose Nadeln (aus Äther-Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 178° (ST., *B.* 42, 201), 177° (H.). Leicht löslich in Chloroform und Essigsäure, etwas schwerer in Äther, schwer in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H.). Unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung, löslich in Alkalien mit gelber Farbe (ST., *B.* 42, 201). — Beim Erwärmen der alkal. Lösung entsteht Salicylsäure (ST., *B.* 42, 201). Gibt mit Hydroxylamin in verd. Alkohol das Dioxim des Cumarandions (s. u.) (ST., *B.* 42, 202).

Dioxim $C_8H_6O_3N_2 = C_6H_4<^{C(:N\cdot OH)}_{O}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus Oximino-cumaranon (S. 466) und Hydroxylamin (STOERMER, *B.* 42, 202). Aus Acetyloximino-cumaranon und Hydroxylamin in verd. Alkohol (ST.). — Farblose Krystalle (aus heißem Wasser). F: 203°.

2-Isonitro-cumaranon $C_8H_5O_4N = C_6H_4<^{CO}_{O}>C:NO_2H$ bezw. desmotrope Formen s. S. 119.

Cumarandion-oxim-(2)-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4<^{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}_{O}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus Oximino-cumaranon (S. 466) und essigsaurem Phenylhydrazin (STOERMER, KAHLERT, *B.* 35, 1645). — Citronengelbe Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 155—156°.

2.3-Dioxo-thionaphthendihydrid, Thionaphthenchinon $C_8H_4O_2S = C_6H_4<^{CO}_{S}>CO$. *B.* Aus 2.2-Dichlor-3-oxo-thionaphthendihydrid (S. 309) durch Kochen mit Wasser (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 212782; *C.* 1909 II, 767). Aus 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid in Eisessig beim Erwärmen mit einer essigsauren Lösung von Bleizucker (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* 41, 235). Man reduziert das 2-Oxim des Thionaphthenchinons (S. 468) mit Eisen und Salzsäure zum entsprechenden Amin und oxydiert dieses mit Eisenchlorid (B., F., K.; B. A. S. F., D. R. P. 213458; *C.* 1909 II, 1393). Durch Einw. von ca. 65%iger Schwefelsäure auf das 2-Anil des Thionaphthenchinons (s. u.) bei 60° (B., F., K.). Aus dem 2-[4-Dimethylamino-anil] des Thionaphthenchinons (S. 468) durch Verreiben mit 15%iger Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 214781; *C.* 1909 II, 1603). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 121° (B., F., K.), 118° (B. A. S. F., D. R. P. 212782, 213458). Destilliert in kleinen Mengen fast unzersetzt bei ca. 247° (B., F., K.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., F., K.). Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol; schwer löslich in Sodalösung, leicht in verd. Natronlauge mit intensiv orangegelber Farbe (Bildung von 2-Mercapto-phenylglyoxylsäure); aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung scheidet sich wieder Thionaphthenchinon aus (B., F., K.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe (B., F., K.). — Gibt mit Essigsäure und Zinkstaub in der Kälte eine in Nadeln krystallisierende Verbindung, vielleicht 2.3-Dioxy-thionaphthen; in der Wärme oder nach Zusatz von verd. Mineralsäure entsteht Thionaphthen (S. 59) (B., F., K.). Erhitzt man eine sodaalkalische Lösung von Thionaphthenchinon mit einer sodaalkalischen Lösung von Chloressigsäure, so erhält man [S-Phenyl thioglykolsäure]-o-oxalylsäure (Bd. X, S. 950) (B., F., K.). Thionaphthenchinon gibt mit 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) in warmem Eisessig in Gegenwart von etwas Salzsäure [Thionaphthen-(2)]-[thionaphthen-(3)]-indigo $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C<^{CO}_{C_6H_4}>S$ (Syst. No. 2769) (F., *M.* 29, 373; B. A. S. F., D. R. P. 204602; *C.* 1909 I, 235), mit Indoxyl unter ähnlichen Bedingungen [Thionaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{CO}_{C_6H_4}>S$ (Syst. No. 4298) (B., F., *M.* 29, 375; B. A. S. F., D. R. P. 204602). Die orangegelbe Lösung von Thionaphthenchinon in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Schütteln mit thionaphthenhaltigem Benzol intensiv blau (B., F., K.).

2-Anil $C_{14}H_9ONS = C_6H_4<^{CO}_{S}>C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid (S. 310) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* 41, 234; KALLE & Co., D. R. P. 208499; *C.* 1909 I, 1370). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 150—151°; ziemlich leicht löslich in organischen

Lösungsmitteln (B., F., K.). — Gibt mit ca. 65%iger Schwefelsäure bei 60° Thionaphthenchinon (B., F., K.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Eisessig-Lösung entsteht Thioindigo (F., *M.* **29**, 371; K. & Co.).

2-p-Tolylimid $C_{15}H_{11}ONS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (B., F., K., *B.* **41**, 234). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

2-[4-Dimethylamino-anil] $C_{16}H_{14}ON_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) und p-Nitroso-dimethylanilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 214781; *C.* **1909** II, 1603). — Krystallisiert aus Benzol in $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol enthaltenden dichroitischen grünroten Prismen. F: 176°. Sehr leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Äther; löst sich in Alkohol mit rotvioletter Farbe, in Benzol mit gelblichroter Farbe. — Beim Verreiben mit 15%iger Salzsäure entsteht Thionaphthenchinon.

2-[4-Äthylamino-anil] $C_{16}H_{14}ON_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und p-Nitroso-N-äthyl-anilin (Bd. VII, S. 626) (B. A. S. F., D. R. P. 214781; *C.* **1909** II, 1603). — Carminrote Prismen (aus Benzol). F: 158°.

2-[4-Anilino-anil] $C_{20}H_{14}ON_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-thionaphthen und p-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 207) (B. A. S. F., D. R. P. 214781; *C.* **1909** II, 1603). — Grüne Prismen. F: 193°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelborange.

2-Oxim $C_8H_5O_2NS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3-Oxy-thionaphthen in verd. Natronlauge oder eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) mit Natriumnitrit und Salzsäure (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* **41**, 238; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 213458; *C.* **1909** II, 1393). — Gelbrote bis braunrote nadelförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168° (B. A. S. F.), ca. 172° (Zers.) (B., F., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin, ziemlich leicht in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin; löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit gelbroter Farbe (B., F., K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot; durch Wasser wird das Oxim unverändert abgeschieden (B. A. S. F.). — Durch aufeinanderfolgende Reduktion mit Eisen und Salzsäure und Oxydation mit Eisenchlorid entsteht Thionaphthenchinon (B. A. S. F.). Durch Einw. von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht ein Phenylhydrazon (braungelbe Prismen, F: 154°) (B. A. S. F.). — Natriumverbindung. Orangegelbe Krystalle (B., F., K.).

2-Oximmethyläther $C_9H_7O_2NS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thionaphthenchinon-oxim-(2) (s. o.) in Soda mit Dimethylsulfat bei ca. 50° (B., F., K., *B.* **41**, 239). — Rötlichgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol), hellgelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 125°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Thiosalicylsäure (Bd. X, S. 125).

2-Oximacetat $C_{10}H_7O_3NS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Thionaphthenchinon-oxim-(2) (s. o.) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder beim Schütteln der sodaalkalischen Lösung mit Essigsäureanhydrid (B., F., K., *B.* **41**, 239; vgl. auch B. A. S. F., D. R. P. 213458; *C.* **1909** II, 1393). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 168° (B. A. S. F.), 174° (B., F., K.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in verd. Alkalien (B., F., K.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Thiosalicylsäure (Bd. X, S. 125), beim Erwärmen mit verd. Sodalösung 2-Rhodan-benzoesäure (Bd. X, S. 128) (B., F., K.).

2-Oximbenzolsulfonat $C_{14}H_9O_4NS_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thionaphthenchinon-oxim-(2) (s. o.) und Benzolsulfochlorid in Pyridin (B., F., K., *B.* **41**, 239). — Gelbe Nädelchen (aus Xylol). F: 231°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Äther, etwas leichter in Xylol und Eisessig; unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

3-Oxim $C_8H_5O_2NS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{S}>CO$. *B.* Aus Thionaphthenchinon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure (B., F., K., *B.* **41**, 236). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Thionaphthenchinon-phenylhydrazon-(2) $C_{14}H_{10}ON_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Benzolazo-3-oxy-thionaphthen, Syst. No. 2656.

Thionaphthenchinon-phenylhydrazon-(3) bezw. **3-Benzolazo-2-oxy-thionaphthen** $C_{14}H_{10}ON_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{S}>CO$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(N:N\cdot C_6H_5)}{S}\gg C\cdot OH$. *B.* Aus Thionaphthenchinon und Phenylhydrazin (B., F., K., *B.* **41**, 236). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther sowie in verd. Säuren und Alkalien.

5-Chlor-2.3-dioxo-thionaphthendihydrid, 5-Chlor-thionaphthenchinon $C_8H_3O_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2.2-dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid (S. 310) durch Kochen mit verd. Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212782; *C.* **1909** II, 767). Man reduziert das 2-Oxim (s. u.) mit Eisenfeile und Salzsäure zum entsprechenden Amin und oxydiert dieses mit Eisenchlorid (B. A. S. F., D. R. P. 213458; *C.* **1909** II, 1393). — Rote Platten (aus heißem Benzol oder Alkohol), gelbe Krystalle (aus Ligroin). — F: 148—149°.

Cl· [Benzolring] —CO, |, S—CO

2-Oxim $C_8H_4O_2NClS = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C:N\cdot OH$. *B.* Man löst 5-Chlor-3-oxy-thionaphthen (S. 121) in Natronlauge, fügt Natriumnitrit zu und gießt unter Eiskühlung in Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 213458; *C.* **1909** II, 1393). — F: 188°.

2. *1.3-Dioxo-phthalan, Phthalsäureanhydrid* $C_8H_4O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$.

Bildung und Darstellung.

B. s. im Artikel Phthalsäure (Bd. IX, S. 791). Phthalsäureanhydrid entsteht ferner bei der Destillation von Phthalsäure (LAURENT, *A. ch.* [2] **61**, 114; *A.* **19**, 42; MARIGNAC, *A.* **42**, 219; CARIUS, *A.* **148**, 62). Beim Erhitzen von saurem phthalsaurem Calcium auf 140° (SALZER, *B.* **30**, 1497). Beim Erwärmen von Phthalsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 326). Beim Kochen von Phthalsäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **26**, 817). Beim Schütteln einer Lösung von neutralem phthalsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 482). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf eine Lösung von Phthalsäure in Phenol, Anisol oder Veratrol (BAKUNIN, *G.* **30** II, 361). Beim Erhitzen von phthalsaurem Silber mit 1 Mol.-Gew. Jod (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 460). Durch Einw. von Thionylchlorid auf Phthalsäure (H. MEYER, *M.* **22**, 437). Beim Erhitzen einer Lösung von Phthalylchlorid in Benzol mit gepulvertem Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* **17**, 1283). — *Darst.* siehe im Artikel Phthalsäure (Bd. IX, S. 792).

Physikalische Eigenschaften.

Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder durch Sublimation). Krystallisiert auch in dünnen Tafeln (ZAMBONINI bei ABATI, MINERVA, *C.* **1907** I, 887). Rhombisch bisphenoidisch(?) (WIIK, *Öf. Fi.* **30**, 55; BODEWIG, *Z. Kr.* **5**, 556; *J.* **1881**, 798; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 712). Existiert außer in der stabilen rhombischen noch in einer metastabilen, wahrscheinlich monoklinen Modifikation, die sich neben der rhombischen aus dem Schmelzfluß in Blättchen, aus heißem Terpentinöl in Täfelchen ausscheidet und sich bei Berührung mit der stabilen Modifikation momentan in diese umwandelt (LEHMANN, *Z. Kr.* **6**, 59; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 700). Phthalsäureanhydrid ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822). F: 127° (ANSCHÜTZ, *B.* **10**, 326), 127—128° (CARIUS, *A.* **148**, 62), 128° (LOSSEN, *A.* **144**, 76; LACHOWICZ, *B.* **17**, 1283; STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 139). Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 131,2° (VAN DE STADT, *Ph. Ch.* **41**, 359). Kp: 276° (LOSSEN; ST., KL., LANG.); Kp_{760}: 284,5° (korr.); Kp_{729}: 282,5° (korr.); Kp_{719}: 281,8° (korr.) (GRAEBE, ZSCHOKKE, *B.* **17**, 1176 Anm.). D_4 (fest): 1,527 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). Phthalsäureanhydrid ist als solches in Wasser löslich und wird in dieser Lösung zu Phthalsäure hydratisiert (VAN DE STADT, *Ph. Ch.* **31**, 250; **41**, 361). 100 Tle. einer gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff enthalten bei 20° 0,7 Tle. Phthalsäureanhydrid (ÉTARD, *Bl.* [3] **9**, 86); Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff zwischen —40° und +180°: É. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 661; in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 270, 295; in Phthalylchlorid: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 195. Refraktion und Dispersion in alkoh. Lösung: ABATI, VERGARI, *G.* **39** II, 148. Absorptionsspektrum: HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 316. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 783,6 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 225), 784,3 Cal.; bei konstantem Druck: 784 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 139).

Chemisches Verhalten.

Vgl. auch die Reaktionen, die mit Phthalsäure (Bd. IX, S. 791) und Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) ausgeführt wurden.

Einwirkung anorganischer Reagenzien. Phthalsäureanhydrid liefert beim Glühen mit gebranntem Kalk Benzol und Diphenyl (Anschütz, Schultz, *A.* **196**, 48). Beim Schütteln mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung unter Eiskühlung entstehen Phthalmonopersäure und Peroxydphthalsäure (Bd. IX, S. 804) (Baeyer, Villiger, *B.* **34**, 763; vgl. Stearns & Co., D. R. P. 170727; *C.* **1906** II, 79). Wird durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° quantitativ in Phthalid (S. 310) übergeführt (Godchot, *Bl.* [4] **1**, 829). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit oxydfreiem Zinkstaub auf 130—140° erhält man Diphthalyl $C_6H_4{<}{C \atop CO}{>}O\ \ O{<}{C \atop CO}{>}C_6H_4$ (C=C) (Syst. No. 2769) und phthalsaures Zink (Wislicenus, *B.* **17**, 2182). Bei allmählichem Eintragen von ca. 300 g Zinkstaub in eine Lösung von 200 g Phthalsäureanhydrid in 1 kg Eisessig werden erhalten Diphthalyl, Hydrodiphthalyl $C_6H_4{<}{CH \atop CO}{>}O\ \ O{<}{CH \atop CO}{>}C_6H_4$ (CH—CH) (Syst. No. 2768), 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid $C_6H_4{<}{CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H) \atop CO}{>}O$ (Syst. No. 2619) und Phthalid (Wislicenus, *B.* **17**, 2179; Graebe, Juillard, *A.* **242**, 222; Hasselbach, *A.* **243**, 250, 252, 265). — Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in eine Lösung von Phthalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure (23% Anhydridgehalt) in Gegenwart von Jod bei 40—60° werden die Anhydride der 3.4-, der 3.6- und der 4.5-Dichlor-phthalsäure erhalten, wobei das Anhydrid der 3.6-Dichlor-phthalsäure das Hauptprodukt bildet (Villiger, *B.* **42**, 3530, 3538). Leitet man Chlor in ein Gemisch von 10 kg Phthalsäureanhydrid, 30 kg rauchender Schwefelsäure (50—60% Anhydridgehalt) und 0,5 kg Jod bei 50—60° und schließlich bei 200° ein, bis alles Jod als Chlorjod entwichen ist, so erhält man Tetrachlorphthalsäure-anhydrid (Juvalta, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 93). Leitet man während 8—12 Stdn. Chlor in ein auf 200° erhitztes Gemisch aus 1 Tl. Phthalsäureanhydrid und 6 Tln. Antimonpentachlorid, so erhält man Tetrachlorphthalsäure-anhydrid neben anderen Produkten (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 32564; *Frdl.* **1**, 318; Graebe, *A.* **238**, 319). Versetzt man eine auf 60° erwärmte Lösung von 10 kg Phthalsäureanhydrid in 30 kg rauchender Schwefelsäure (50—60% Anhydridgehalt) mit 13 kg Brom, erhitzt die Masse allmählich auf 200° und gießt das erkaltete Produkt in Wasser, so erhält man 4.5-Dibrom-phthalsäure (Bd. IX, S. 822) (Juvalta, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94). Läßt man 40 kg Brom in ein Gemisch von 10 kg Phthalsäureanhydrid und 60 kg rauchender Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) bei 60° einfließen und erhitzt dann allmählich auf 200°, so entsteht Tetrabromphthalsäure-anhydrid (Juvalta, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94; Rupp, *B.* **29**, 1633). Phthalsäureanhydrid gibt beim Verschmelzen mit Jod und Kaliumjodid eine Verbindung $2C_8H_4O_3 + 4I + KI$ (S. 480) (Clover, *Am.* **31**, 263). Versetzt man eine auf 90° bis 100° erwärmte Lösung von 10 kg Phthalsäureanhydrid in 60 kg rauchender Schwefelsäure (50—60% Anhydridgehalt) allmählich mit 40 kg Jod und erhitzt dann langsam auf 180°, so erhält man Tetrajodphthalsäure-anhydrid (S. 486) (J., D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94; Rupp, *B.* **29**, 1634). — Beim Nitrieren von Phthalsäureanhydrid mit Salpeterschwefelsäure erhält man 3-Nitro- und 4-Nitro-phthalsäure (Claus, May, *B.* **14**, 1330 Anm.; Levi, Dissertation [Freiburg 1891], S. 9; Edinger, *J. pr.* [2] **53**, 382; Bogert, Boroschek, *Am. Soc.* **23**, 744; Seidel, Bittner, *M.* **23**, 418). — Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit rauchender Schwefelsäure (20—25% Anhydridgehalt) erhält man 4-Sulfo- und 3-Sulfo-phthalsäure (Bd. XI, S. 405, 406) (Rée, *A.* **233**, 220).

Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler erhält man Phthalsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 805) (Auger, *A. ch.* [6] **22**, 295; Tingle, Cram, *Am.* **37**, 603; vgl. Ott, *A.* **392** [1912], 245; v. Braun, Kaiser, *B.* **55** [1922], 1305). Phthalsäure-dichlorid entsteht auch beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 180—200° (Graebe, *A.* **238**, 329 Anm.) oder mit etwas überschüssigem Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 170° (Claus, Hoch, *B.* **19**, 1187). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 245°, so erhält man Phthalsäure-dichlorid, 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Bd. IX, S. 808) (Cl., H., *B.* **19**, 1188), 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 808) (Ott, *B.* **55** [1922], 2109) sowie andere Produkte, die beim Zersetzen mit Wasser oder Alkalien gechlorte Benzoesäuren liefern (Cl., H.). Mit Antimonpentachlorid gibt Phthalsäureanhydrid eine Verbindung $3C_8H_4O_3 + 2SbCl_5$ (S. 480) (Rosenheim, Stellmann, *B.* **34**, 3381). — Beim Versetzen einer Lösung von Phthalsäureanhydrid in heißem Alkohol mit Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Phthalamidsäure (Bd. IX, S. 809) (Laurent, *A. ch.* [3] **23**, 117; *J. pr.* [1] **45**, 174; *J.* **1847/48**, 589; vgl. Marignac, *A.* **42**, 220). Läßt man Ammoniakgas auf erwärmtes (Kuhara, *Am.* **3**, 29) oder geschmolzenes (Winteler, *Ch. Z.* **32**, 604) Phthalsäureanhydrid einwirken, so erhält man Phthalimid (Syst. No. 3207). Behandelt man Phthalsäureanhydrid mit wäßr. Hydroxylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 135836; *C.* **1902** II, 1286) oder läßt man Phthalsäureanhydrid auf eine konzentrierte sodaalkalische Hydroxylaminlösung in der

Kälte einwirken und säuert dann bei 5—10° an (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130681; *C.* **1902** I, 1184), so erhält man Phthalmonohydroxamsäure (Bd. IX, S. 816). Bei 24-stdg. Aufbewahren von 29,5 g Phthalsäureanhydrid mit einer Hydroxylaminlösung, dargestellt durch Versetzen einer kalten gesättigten Lösung von 31,5 g salzsaurem Hydroxylamin in starkem Alkohol mit einer 10 g Natrium enthaltenden Natriumäthylatlösung, entsteht das Hydroxylaminsalz der Phthalmonohydroxamsäure (Bd. IX, S. 816) neben dem Ammoniumsalz der Phthalmonohydroxamsäure und saurem phthalsaurem Natrium (ERRERA, *G.* **24** II, 469; *J.* **1894**, 1553). Läßt man Hydroxylamin in der Wärme auf Phthalsäureanhydrid einwirken, so erhält man Phthalylhydroxylamin[1]) (Syst. No. 3219) (LACH, *B.* **16**, 1781; Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130680; *C.* **1902** I, 1183). Gibt man 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid und dampft das ausgeschiedene Produkt wiederholt mit Wasser ein, so erhält man N.N'-Phthalyl-hydrazin (Syst. No. 3591) und andere in Wasser lösliche Produkte (CURTIUS, FOERSTERLING, *J. pr.* [2] **51**, 376). Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid, gelöst in Alkohol, erhält man das Monohydrazinsalz des N.N'-Phthalyl-hydrazins und andere in Wasser lösliche Produkte (CU., F., *J. pr.* [2] **51**, 385). — Phthalsäureanhydrid gibt beim Zusammenschmelzen mit Borsäure Borsäure-phthalsäure-anhydrid (Bd. IX, S. 805) (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2225).

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, ihren Halogen- und Nitroderivaten. Beim Behandeln eines Gemisches von Phthalsäureanhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid entsteht fast ausschließlich 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) (FRIEDEL, CRAFTS, *C. r.* **86**, 1370; *Bl.* [2] **35**, 504; *A. ch.* [6] **14**, 446; vgl. dazu HELLER, *Z. Ang.* **19**, 670; HE., SCHÜLKE, *B.* **41**, 3627) neben wenig 3.3-Diphenyl-phthalid (S. 391) (v. PECHMANN, *B.* **14**, 1865). Aus Toluol und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man 2-p-Toluyl-benzoesäure (Bd. X, S. 759) und geringe Mengen 3.3-Di-p-tolyl-phthalid (S. 394) (FR., CR., *Bl.* [2] **35**, 505; *A. ch.* [6] **14**, 447; LIMPRICHT, *A.* **299**, 287, 300; v. PE., *B.* **14**, 1867; HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3628). Beim Behandeln von Phthalsäureanhydrid mit o-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man 2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 768), mit m-Xylol 2-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 767), mit p-Xylol 2-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 767) (F. MEYER, *B.* **15**, 637). Phthalsäureanhydrid liefert mit Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2-α-Naphthoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 782) (ADOR, CRAFTS, *C. r.* **88**, 1355; *Bl.* [2] **34**, 532; GRAEBE, *B.* **29**, 826; *A.* **340**, 249; GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 448, 719; HELLER, D. R. P. 193961; *C.* **1908** I, 1113; H., SCHÜLKE, *B.* **41**, 3632) und kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 181—186°[2]) (AD., CR.) sowie andere Produkte (GRAEBE, *A.* **340**, 250). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Diphenyl und Aluminiumchlorid (KAISER, *A.* **257**, 96) in Ligroin vom Siedepunkt 90—100° (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 147) entsteht 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 786). Phthalsäureanhydrid kondensiert sich mit Acenaphthen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff zu 2-Acenaphthoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 786) (GRAEBE, PERUTZ, *A.* **327**, 99). — Phthalsäureanhydrid liefert mit Zinkstaub und Methyljodid neben anderen Produkten wenig 3.3-Dimethyl-phthalid (S. 321) (KOTHE, *A.* **248**, 57). Reagiert heftig mit Isopropyljodid und Zinkstaub unter Bildung von 3-Isopropyl-phthalid (S. 323), Phthalsäure-diisopropylester (Bd. IX, S. 798) und anderen Produkten (GUCCI, *G.* **28** II, 501). Mit Benzylchlorid und Zinkstaub bilden sich unter heftiger Reaktion 1.2-Bis-tribenzylmethyl-benzol (Bd. V, S. 764) und andere Produkte (KOTHE, *A.* **248**, 68). — Phthalsäureanhydrid gibt mit Nitromethan bei Gegenwart von methylalkoholischer Natriummethylatlösung Phthalsäure-monomethylester (Bd. IX, S. 797) und ein Produkt, das beim Kochen mit Acetanhydrid in 3-Nitromethylen-phthalid (S. 334) übergeht (GABRIEL, *B.* **36**, 570).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen und ihren Derivaten. Phthalsäureanhydrid gibt beim Kochen mit absol. Methylalkohol Phthalsäure-monomethylester (Bd. IX, S. 797) (ASCHAN, *Öf. Fi.* **30**, 46, 48; HALLER, *C. r.* **114**, 1327; WALKER, *Soc.*

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] ist diese Verbindung von ORNDORFF, PRATT (*Am.* **47** [1912], 91, 93) als ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen erkannt worden. Über die Art der Isomerie läßt sich noch nichts Bestimmtes aussagen (vgl. dazu O., P., *Am.* **47**, 89; P., GIBBS, *The Philippine Journal of Science* **8** A [1913], 165; P., *The Philipp. Journ. of Sc.* **8** A, 399; P., BRILL, *The Philipp. Journ. of Sc.* **9** A [1914], 105; SIDGWICK, *Soc.* **107** [1915], 677; BRADY, BAKER, GOLDSTEIN, HARRIES, *Soc.* **1928**, 533).

[2]) Dieser Kohlenwasserstoff, in Bd. V, S. 720 als $C_{18}H_{12}$(?) aufgenommen, ist zufolge einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von SCHOLL, SEER, *B.* **55**, 110 Anm. 1, als unreines *β.β*-Dinaphthyl $C_{20}H_{14}$ [F: 187,8° (korr.); Bd. V, S. 727] anzusprechen.

61, 710), besonders schnell bei Gegenwart von etwas Kaliumcyanid (ASCHAN). Aus Phthalsäureanhydrid und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure (H. MEYER, *M.* **25**, 1204) oder beim Sättigen einer Lösung von Phthalsäureanhydrid in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (GRAEBE, *B.* **16**, 860; STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 347; GUYOT, CATEL, *Bl.* [3] **35**, 554) erhält man Phthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 797). Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit absol. Äthylalkohol bildet sich Phthalsäure-monoäthylester (Bd. IX, S. 797) (MICHAEL, *Am.* **1**, 413; ASCHAN, *Öf. Fi.* **30**, 39, 48), besonders schnell bei Gegenwart von etwas Kaliumcyanid (ASCHAN). Beim Vermischen einer warm gesättigten Lösung von Phthalsäureanhydrid in absol. Alkohol mit einer Natriumäthylatlösung entsteht in fast quantitativer Ausbeute das Natriumsalz des Phthalsäure-monoäthylesters (WISLICENUS bei ZELINSKY, *B.* **20**, 1010). Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Äthylalkohol unter Zusatz von entwässertem Kupfersulfat (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3348, 3351) oder mit chlorwasserstoffhaltigem Äthylalkohol (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3252, 3255) entsteht Phthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 798). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Geraniol und Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung des Anhydrids (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 15) oder beim Kochen der Komponenten in Benzol (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1725) entsteht Phthalsäure-monogeranylester (Bd. IX, S. 800). Bei Einw. von Phthalsäureanhydrid auf l-Linalool-natrium in Äther bildet sich Phthalsäure-mono-l-linalylester (Bd. IX, S. 800) (TIEMANN, *B.* **31**, 839; vgl. CHARABOT, *A. ch.* [7] **21**, 233). Bei der Einw. von überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf Cyclohexanol bei 140° oder von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid auf 1 Mol.-Gew. Cyclohexanol in Gegenwart von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Pyridin entsteht Phthalsäure-monocyclohexylester (Bd. IX, S. 799) (BRUNEL, *Bl.* [3] **33**, 274). Phthalsäureanhydrid gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. l-Menthol auf 110° Phthalsäure-mono-l-menthylester (Bd. IX, S. 799), beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. l-Menthol Phthalsäure-di-l-menthylester (Bd. IX, S. 799) (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 485, 487).

Schmilzt man Phthalsäureanhydrid mit Phenol zusammen und verreibt die Schmelze mit verd. Sodalösung, so erhält man Phthalsäure-monophenylester (Bd. IX, S. 801) (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4092). Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und Zinntetrachlorid oder konz. Schwefelsäure auf 115—120° bildet sich Phenolphthalein (Syst. No. 2539), in letzterem Falle daneben Fluoran (Syst. No. 2751) (BAEYER, *B.* **4**, 659; **9**, 1230; *A.* **202**, 68; **212**, 349; vgl. R. MEYER, *B.* **24**, 1412, 1417). Erhitzt man Phthalsäureanhydrid mit Phenol und konz. Schwefelsäure, bis das anfangs dunkelrote Gemisch braungelb geworden ist, so erhält man 1- und 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 338, 342) (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 968). Phthalsäureanhydrid gibt mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2-[4-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 970) und den lactoiden Dimethyläther des Phenolphthaleins (Syst. No. 2539) (H. MEYER, TURNAU, *M.* **30**, 486; vgl. NOURRISSON, *B.* **19**, 2103; *Bl.* [2] **46**, 204; GRANDE, *G.* **26** I, 223). Beim Kochen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. Phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 161) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 3-Phenoxymethylen-phthalid (Syst. No. 2511) (GABRIEL, *B.* **14**, 922; GA., Privatmitteilung). Erhitzt man ein Gemisch von Phthalsäureanhydrid, 3-Chlor-phenol und Chlorzink 8 Stunden auf 185—190°, so erhält man 3.6-Dichlor-fluoran (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2751) (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 156333; *C.* **1904** II, 1672). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Chlor-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 150—160° entsteht 2.7-Dichlor-fluoran (Syst. No. 2751) (GREEN, KING, *B.* **41**, 3440; vgl. BAEYER, CARO, *B.* **8**, 152). Erhitzt man 1 Tl. Phthalsäureanhydrid und 1 Tl. 4-Chlor-phenol mit 10 Tln. reiner konz. Schwefelsäure über 200°, so erhält man neben anderen Produkten Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) und Purpurin (Bd. VIII, S. 509) (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **10**, 608; *A.* **212**, 11; vgl. BAEYER, CARO, *B.* **8**, 152), und zwar um so mehr Purpurin, je höher die Reaktionstemperatur ist (LIE., GIE., *A.* **212**, 12). — Beim Erhitzen eines Gemisches von Phthalsäureanhydrid, o-Kresol und Borsäure auf 170—180° entstehen 2'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 973) und o-Kresolphthalein (Syst. No. 2539) (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1635). Bei 8—10-stündigem Erhitzen von 3 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 2 Tln. o-Kresol und 2 Tln. Zinntetrachlorid auf 120—125° bildet sich o-Kresolphthalein neben nicht näher untersuchten Produkten (BAEYER, FRAUDE, *A.* **202**, 154). Beim Erhitzen von 3 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 2 Tln. o-Kresol und 100 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° erhält man ein Gemisch von 2-Oxy-1-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 348), 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 349) und 3-Oxy-2-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 349) (BAEYER, FRAUDE, *A.* **202**, 163; vgl. MITTER, SEN, *Journ. Indian Chem. Soc.* **5** [1928], 634). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol in Gegenwart von Borsäure auf 170—180° erhält man neben 2'-Oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 974) 3.6-Dimethyl-fluoran (Syst. No. 2751) (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1636). Letztere Verbindung wurde auch erhalten beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit m-Kresol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid auf 120—130° (LAMBRECHT, *B.* **42**, 3592), in bester

Ausbeute in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180—190° (FERRARIO, NEUMANN, *Bl.* [4] 5, 1098). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit p-Kresol in Gegenwart von Borsäure auf 170° bis 180° erhält man 2.7-Dimethyl-fluoran (Syst. No. 2751) und 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 974) (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1637). Bei 10 Minuten langem Erhitzen von 5 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 2 Tln. p-Kresol und 15 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° werden 2.7-Dimethyl-fluoran (Syst. No. 2751) und 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 349) gebildet (BIRUKOW, *B.* **20**, 2069; vgl. BAEYER, DREWSEN, *A.* **212**, 346). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Benzylalkohol am Rückflußkühler werden Phthalsäure-monobenzylester und -dibenzylester (Bd. IX, S. 802) erhalten (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 4093). — Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit α-Naphthol entsteht das Naphthofluoran der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2757) (BAEYER, GRABOWSKI, *B.* **4**, 661; R. MEYER, *B.* **26**, 207). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit α-Naphthol und krystallisierter Borsäure auf 190° erhält man 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 979) (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 559). Ebenso verläuft die Reaktion beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid, α-Naphthol und Borsäure bei Gegenwart von 92%iger Schwefelsäure auf ca. 130°, während man mit 97%iger Schwefelsäure bei 160—165° 9-Oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) erhält (D., W., *B.* **36**, 549, 553; D. R. P. 134985; *C.* **1902** II, 1085).

$C_6H_4 < CO > O$, O (Formel)

Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit β-Naphthol auf 220° bildet sich das Naphthofluoran der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2757) (R. MEYER, *B.* **26**, 206). — Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Trimethylendimercaptan (Bd. I, S. 476) in Gegenwart von etwas Zinkchlorid erhält man

$C_6H_4 < CO > O$; $C_{10}H_6 < O > C_{10}H_6$ (Formel)

Dithiophthalsäure-S.S-trimethylenester(?) $C_6H_4 < \frac{CO\cdot S\cdot CH_2}{CO\cdot S\cdot CH_2} > CH_2$(?) (Syst. No. 2763) (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1371).

Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und konz. Schwefelsäure auf ca. 140° (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 972; SCHÖLLER, *B.* **21**, 2503), besser auf 180—200° (LIEBERMANN, HOHENEMSER, *B.* **35**, 1780), entstehen Alizarin (Bd. VIII, S. 439) (BAEYER, CARO; SCHÖ.) und viel Hystazarin (Bd. VIII, S. 462) (LIE., *B.* **21**, 2502; SCHÖ., *B.* **21**, 2503; LIE., HOH., *B.* **35**, 1780). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und Zinkchlorid auf 140—150° entsteht Brenzcatechinphthalein (Syst. No. 2568; s. nebenstehende Formel) (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* **22**, 2196; R. MEYER, PFOTENHAUER, *B.* **40**, 1442).

$C_6H_4 < CO > O$; HO, HO, OH, OH (Formel)

Erhitzt man 5 Tle. Phthalsäureanhydrid und 7 Tle. Resorcin auf 195—200° (BAEYER, *B.* **4**, 558, 662; *A.* **183**, 3) oder in Gegenwart von entwässerter Oxalsäure auf 110—117° (R. ANSCHÜTZ, *B.* **17**, 1079), so erhält man Fluorescein (s. nebenstehende Formeln; Syst. No. 2835). Über die Bildung eines Farbstoffes beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin, Benzylchlorid und konz. Schwefelsäure s. REVERDIN, *J.* **1877**, 1234; vgl. *Schultz, Tab.* No. 586.

$C_6H_4 < CO > O$; HO, O, OH (Formel) bezw. $C_6H_4\cdot CO_2H$; HO, O, :O (Formel)

Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und konz. Schwefelsäure auf 130—140° entstehen 20—25% der theoretischen Ausbeute an Hydrochinonphthalein (Syst. No. 2835) und 1—2% Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) (BAEYER, *B.* **4**, 663; GRIMM, *B.* **6**, 506; vgl. R. MEYER, H. MEYER, *B.* **28**, 2959; R. MEYER, FRIEDLAND, *B.* **31**, 1740, 1743). Hydrochinonphthalein wird in erheblich größerer Ausbeute erhalten, wenn man die Kondensation mit Hilfe von Zinntetrachlorid bei 120—130° vornimmt (EKSTRAND, *B.* **11**, 714); wenn man zur Kondensation mäßig verdünnte Schwefelsäure (100 Tle. konz. Schwefelsäure + 10 Tle. H_2O) bei 190—200° verwendet, entsteht mehr Chinizarin (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 341). Phthalsäureanhydrid gibt beim Erhitzen mit Orcin (Bd. VI, S. 882) in Gegenwart eines Kondensationsmittels, z. B. konz. Schwefelsäure, 1.8-Dioxy-3.6-dimethyl- und 3.8-Dioxy-1.6-dimethyl-fluoran (Syst. No. 2835) in ungefähr gleichen Mengen neben wenig 3.6-Dioxy-1.8-dimethyl-fluoran; letzteres entsteht bei Verwendung von Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel in relativ größerer Ausbeute (R. MEYER, H. MEYER, *B.* **29**, 2628; vgl. BAEYER, E. FISCHER, *A.* **183**, 63, 74; KNECHT, *A.* **215**, 83). — Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Glycerin entsteht der neutrale Phthalsäureester des Glycerins $[C_6H_4(CO_2)_2]_3(C_3H_5)_2$ (Bd. IX, S. 803) (SMITH, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **20**, 1075; *C.* **1902** I, 136). Beim Erhitzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 2 Tln. Pyrogallol auf 190—200° entsteht Gallein (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2843) (BUCHKA, *A.* **209**, 261; vgl. BAEYER, *B.* **4**, 457, 663; *Schultz, Tab.* No. 599). Verschmilzt man 2 Tle. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. Pyrogallol bei 200°, so resultiert eine braune Schmelze, die sich in Natronlauge mit rötlich brauner Farbe und vorübergehender grüner Fluorescenz löst, und die beim Kochen mit Alkohol Gallein liefert (R. MEYER, *B.* **36**,

$C_6H_4 < CO > O$; HO, O, OH, HO, OH (Formel)

1562). Erhitzt man 2 Tle. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. Pyrogallol und 50 Tln. konz. Schwefelsäure bis auf 160°, so resultiert Anthragallol (Bd. VIII, S. 505) (SEUBERLICH, *B.* **10**, 42). Bei 5-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) auf 185—190° erhält man 2.3.6.7-Tetraoxy-fluoran (Syst. No. 2843) (LIEBERMANN, *B.* **34**, 2299; J. THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2618; FEUERSTEIN, DUTOIT, *B.* **34**, 2637). Beim Erhitzen von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) auf 170—180° entsteht 1.3.6.8-Tetraoxy-fluoran (Syst. No. 2843) (LINK, *B.* **13**, 1652; LIEBERMANN, ZERNER, *B.* **36**, 1071). — Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1163) in Gegenwart von Chlorzink auf 160° entsteht ein Farbstoff, dessen Natriumsalz Wolle blaurot färbt (BAYER & Co., D. R. P. 90341; *Frdl.* **4**, 230). Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1164) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 120° erhält man die Verbindung $C_{20}H_{12}O_6$ (Formel I) (Syst. No. 2568) und die Verbindung $C_{32}H_{20}O_9$ (Formel II) (Syst. No. 2843) (BENEDIKT, JULIUS, *M.* **5**, 181, 184, 187; vgl. LINK, *B.* **13**, 1654; R. MEYER, K. MEYER, *B.* **44** [1911], 2680).

I. [Strukturformel: HO, OH, HO, C, OH; $C_6H_4<\!\!{}^{CO}\!\!>O$]

II. [Strukturformel: $C_6H_4\cdot CO$, O, OH, HO, HO, C, OH, HO·, O, ·OH]

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen. Phthalsäureanhydrid kondensiert sich mit α.γ-Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu Anhydro-phthalylbisdiketohydrinden (s. nebenstehende Formel) (S. 581) (MARCHESE, *G.* **37** II, 304). — Gibt beim Erhitzen mit Resacetophenon (Bd. VIII, S. 266) und konz. Schwefelsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe Fluorescein (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **30**, 862).

$$C_6H_4<\begin{matrix}C=C<\!{}^{CO}_{CO}\!>C_6H_4\\ >O \\ C=C<\!{}^{CO}_{CO}\!>C_6H_4\end{matrix}$$

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren und ihren Derivaten. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat erhält man Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619), wenig Tri-o-benzoylen-benzol (Bd. VII, S. 881) und ein gelbbraunes Produkt, aus dem durch Vakuumdestillation 3-Methylen-phthalid (S. 333) gewonnen werden kann (MICHAEL, GABRIEL, *B.* **10**, 391; GA., MI., *B.* **10**, 1552, 1557; **11**, 1007; GA., *B.* **14**, 919, 925; **17**, 2521). Verwendet man an Stelle von Natriumacetat Kaliumacetat, so tritt eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Phthalylessigsäure ein (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 952). Phthalsäureanhydrid gibt beim Schmelzen mit Acetamid Phthalimid (Syst. No. 3207) und Essigsäure (PIUTTI, *G.* **16**, 251). Liefert mit Natriumacetamid in Gegenwart von Benzol bei 50° N-Acetyl-phthalamidsäure (Bd. IX, S. 811) (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **89**, 712). Gibt beim Schmelzen mit Benzamid Phthalimid und Benzoesäure (PIUTTI, *G.* **16**, 251). Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Natriumbenzamid und Benzol auf 90—95° werden N-Benzoyl-phthalamidsäure (Bd. IX, S. 811) und zuweilen auch N-Benzoyl-phthalimid (Syst. No. 3213) erhalten (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **89**, 710). Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) erhält man 3-Phenyl-5-[2-carboxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:N\cdot O\\ N\!=\!=C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 4593) und 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (Dibenzenylazoxim) (Syst. No. 4496) (SCHULZ, *B.* **18**, 2464). Beim Erhitzen mit Phenylessigsäure (Bd. IX, S. 431) und entwässertem Natriumacetat entsteht 3-Benzal-phthalid (S. 376) (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1017; GABRIEL, *B.* **18**, 3470). Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) und entwässertem Natriumacetat entsteht 3-[α-Cyan-benzal]-phthalid $C_6H_4<\begin{matrix}C=C(CN)\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2619) (GABRIEL, *B.* **18**, 1264). — Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Malonsäure-diäthylester unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat auf ca. 150° führt zu Tri-o-benzoylen-benzol (Bd. VII, S. 881) und beträchtlichen Mengen anderer Produkte (GABRIEL, *B.* **14**, 925; **17**, 1396). Gibt mit Natriummalonester Phthalylmalonsäurediäthylester $C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\\ CO\end{matrix}>O$ (?) (Syst. No. 2621), [2.2-Dicarbäthoxy-hydrindon-(1)-yliden-(3)]-malonsäure-diäthylester (?) $C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\\ CO\end{matrix}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?) (Bd. X, S. 938) und Phthalyl-bis-malonsäurediäthylester $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2\\ CO\end{matrix}>O$ (?) (Syst. No. 2622)

(J. WISLICENUS, *A.* **242**, 88)[1]). Bei 1-stündigem Erhitzen von 3 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 3 Tln. Bernsteinsäure und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat auf 240—250° wurden erhalten Äthindiphthalid $\left[C_6H_4\langle{}^{C=\!=CH-}_{CO}\rangle O\right]_2$ (Syst. No. 2770), die Anhydroverbindung der Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure $C_6H_4\langle{}_{CO\cdot O}\rangle C\langle{}^{CH_2}_{O\cdot CO\cdot CH_2}$ (?) (Bd. X, S. 867), 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (Isoäthindiphthalid, Bd. VIII, S. 482) und eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung, die mit siedendem Anilin in „Diphthalsuccinanilid" $C_{30}H_{24}O_4N_2$ (S. 481) übergeht (ROSER, *B.* **17**, 2770; **18**, 3115, 3122; vgl. GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 1559; GA., *B.* **19**, 837 Anm.; GA., LEUPOLD, *B.* **31**, 1160; GA., COLMAN, *B.* **33**, 446; REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3281). Bei längerem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure in Gegenwart von Natriumacetat auf 250—260° konnte aus dem Reaktionsgemisch 3-Äthyliden-phthalid (S. 339) isoliert werden (GA., *B.* **19**, 838; vgl. ROSER, *B.* **18**, 3117). Erhitzt man 3 Tle. Phthalsäureanhydrid mit 3 Tln. Brenzweinsäure und 1 Tl. Natriumacetat über 220°, so werden Propindiphthalid $C_6H_4\langle{}^{C=\!=C(CH_3)\cdot CH=\!=C}_{CO}\rangle O \quad O\langle{}_{CO}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2770) und 3-Isopropyliden-phthalid (S. 342) erhalten (ROSER, *B.* **17**, 2776; **18**, 3124). Beim Behandeln von Phthalsäureanhydrid mit einer alkal. Lösung von Phthalmonopersäure (Bd. IX, S. 804) entsteht Peroxydphthalsäure (Bd. IX, S. 804) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 764). Phthalsäureanhydrid liefert mit Phenylessigsäure-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 857) und Natriumacetat bei 180—190° Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2′) (Bd. X, S. 885) und Dihydrodiphthalyl $C_6H_4<{}^{CO}_{CH}>O \quad O<{}^{CO}_{CH}>C_6H_4$ [2]) (Syst. No. 2768) (EPHRAIM, *B.* **24**, 2821, 2826). — Gibt beim Erhitzen mit Tricarballylsäure (Bd. II, S. 815) und Natriumacetat das Dilacton der β-[α.α-Dioxy-2-carboxy-benzyl]-glutarsäure (?) (s. nebenstehende Formel) (Bd. X, S. 929) (FITTIG, GOTTSCHE, *A.* **314**, 74).

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot O \\ HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\ (?) \\ H_2C\cdot CO\cdot O \end{array}$$

Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff bis auf ca. 124°, so entsteht vorwiegend Phthalsäure-monoureid (Bd. IX, S. 811) neben wenig Phthalimid (Syst. No. 3207) und saurem phthalsaurem Ammonium; erhitzt man über 130°, so wird unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Ammoniak nur Phthalimid gebildet (PIUTTI, *G.* **12**, 170; *A.* **214**, 18, 21, 22; vgl. GRIMAUX, *Bl.* [2] **25**, 241; BIEDERMANN, *B.* **10**, 1166; DUNLAP, *Am.* **18**, 333). Mit 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff auf 130° erhitzt, liefert Phthalsäureanhydrid hauptsächlich Phthalsäure-monothioureid (Bd. IX, S. 812) neben wenig Phthalimid (PIUTTI, *G.* **12**, 174; *A.* **214**, 24). Aus äquimolekularen Mengen von Phthalsäureanhydrid, rhodanwasserstoffsaurem Guanidin und Natriumäthylat in alkoh. Lösung erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Phthalsäure-monoguanidid (Bd. IX, S. 812) (MICHAEL, *Am.* **9**, 220; *Chem. N.* **57**, 78; *J. pr.* [2] **49**, 42). Aus Phthalsäureanhydrid und salzsaurem Semicarbazid erhält man die Verbindung $C_9H_7O_3N_3$ (S. 480) (DUNLAP, *Am. Soc.* **27**, 1096, 1107). Beim Erhitzen mit Gallussäure auf 220—235° entsteht Gallein (Syst. No. 2843) (GÜRKE, D. R. P. 30648; *Frdl.* **1**, 319). — Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Acetessigester und wasserfreiem Natriumacetat auf 130—150° werden Phthalaconcarbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 843) und Tri-o-benzoylen-benzol (Bd. VII, S. 881) erhalten (GABRIEL, *B.* **14**, 926; **17**, 1389; ERRERA, *G.* **37** II, 627). Die heiße alkoholische Lösung von Phthalsäureanhydrid liefert mit Natriumacetessigester das Natriumsalz der Benzoylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure (Bd. X, S. 904) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 452). Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit „Dipropionitril" (Bd. III, S. 688) entstehen Phthalimid und α-Propionyl-propionitril (BURNS, *J. pr.* [2] **43**, 408; **47**, 120).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen, Amino-carbonsäuren, Amino-sulfonsäuren sowie ihren Derivaten. Aus Phthalsäureanhydrid und Methylamin erhält man N-Methyl-phthalamidsäure (Bd. X, S. 1124) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **13**, 98 Anm.; vgl. GRAEBE, PICTET, *A.* **247**, 302; GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1412). Beim Erhitzen mit Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) erhält man N-Allyl-phthalimid (Syst. No. 3210) (KAY, *B.* **26**, 2850; vgl. MOINE, *J.* **1886**, 559). Bei der Destillation äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und Anilin erhält man

---

[1]) Vgl. hierzu folgende nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen: SCHEIBER, *A.* **389**, 125; v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1106; SCH., HOPFER, *B.* **53**, 898.

[2]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von RUGGLI, R. E. MEYER, *Helv. chim. Acta* **5**, 28; *C.* **1922** I, 1036.

quantitativ Phthalanil (Syst. No. 3210) (DOEBNER, *A.* **210**, 267). Läßt man diese Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur oder in heißer Toluollösung (R. MEYER, SUNDMACHER, *B.* **32**, 2123) oder in Äther (ANSCHÜTZ, *B.* **20**, 3215) oder in Acetonlösung (PIUTTI, ABATI, *B.* **36**, 997; *G.* **33** II, 3) aufeinander einwirken, so entsteht Phthalanilsäure (Bd. XII, S. 311). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid zuerst auf 100°, dann auf 120—125° entsteht 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2643) (O. FISCHER, *A.* **206**, 93). Äquimolekulare Mengen von Phthalsäureanhydrid und Dimethylanilin liefern bei Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 661) (LIMPRICHT, *A.* **300**, 229; HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 168; *C. r.* **126**, 1248). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Diphenylamin entsteht Phthalsäure-bis-diphenylamid (Bd. XII, S. 313) (PIUTTI, *G.* **13**, 551; *A.* **227**, 192). Schmilzt man äquimolekulare Mengen Phthalsäureanhydrid und Diphenylamin zusammen und erhitzt die Schmelze 1 Stde. auf 250°, so erhält man Phthalsäure-mono-diphenylamid (Bd. XII, S. 313) (PIUTTI, *G.* **13**, 549; *A.* **227**, 190). Bei längerem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Diphenylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180—200° entsteht 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure (Syst. No. 3268) (BERNTHSEN, *A.* **224**, 45). Phthalsäureanhydrid gibt mit α-Amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 460) beim Erhitzen auf 165° N-[α-Carboxy-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) (ULRICH, *B.* **37**, 1688). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und Thiocarbanilid (Bd. XII, S. 394) werden bei 125—130° Phthalanilsäure (Bd. XII, S. 311) und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453), bei 170—175° Phthalanil (Syst. No. 3210), Kohlenoxysulfid und Anilin gebildet (DUNLAP, *Am.* **18**, 337; vgl. EDELEANU, *Bulet.* **2**, 20). — Beim Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit o-Toluidin entsteht N-o-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) (FROEHLICH, *B.* **17**, 2679; vgl. PIUTTI, *A.* **227**, 206). Analog reagiert m-Toluidin (F.). Beim Mischen von Acetonlösungen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und p-Toluidin entsteht Phthalsäure-mono-p-toluidid (Bd. XII, S. 939) (ABATI, GALLO, *G.* **36** II, 820; *C.* **1907** I, 246).

Phthalsäureanhydrid vereinigt sich mit Äthylendiamin zunächst zu einem Produkt, das im Vakuum über konz. Schwefelsäure allmählich, schneller beim Kochen mit Benzol 1 H_2O verliert und in die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (S. 480) übergeht (ANDERLINI, *G.* **24** I, 405). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und Äthylendiamin in Benzol im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht neben anderen nicht näher untersuchten Produkten N.N'-Diphthalyl-äthylendiamin $\left[C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot CH_2-\right]_2$ (Syst. No. 3218) (A.). Phthalsäureanhydrid liefert mit 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin in Benzollösung in der Kälte N-[2-Amino-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 22) (ANDERLINI, *G.* **24** I, 144; vgl. R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 11, 35). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und o-Phenylendiamin in absolut-alkoholischer Lösung entstehen 2-[Benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3650) und o-Phenylen-bis-phthalimid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_4\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3218) (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 41; vgl. THIELE, FALK, *A.* **347**, 116). Erhitzt man o-Phenylendiamin mit etwas überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 180°, so erhält man o-Phenylen-bis-benzimidazol $\left[C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C-\right]_2C_6H_4$ (Syst. No. 4031) (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 255). Beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und m-Phenylendiamin (BIEDERMANN, *B.* **10**, 1164) oder beim Erhitzen der Komponenten in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 42) erhält man N-[3-Amino-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) und m-Phenylen-bis-phthalimid (Syst. No. 3218). Phthalsäureanhydrid kondensiert sich mit N.N-Diäthyl-N'-acetyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 45) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei 150° zu 3.3-Bis-[4-diäthylamino-2-acetamino-phenyl]-phthalid $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)]_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{C_6H_4}>CO$ (Syst. No. 2643) (Höchster Farbw., D. R. P. 49850; *Frdl.* **2**, 110; GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 4015). Beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und p-Phenylendiamin (BIEDERMANN, *B.* **10**, 1163) oder beim Erhitzen der Komponenten in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 43) erhält man N-[4-Amino-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) und p-Phenylen-bis-phthalimid (Syst. No. 3218). Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) und Phthalsäureanhydrid entstehen N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) und [asymm.-m-Toluylen]-bis-phthalimid $CH_3\cdot C_6H_3\left[-N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4\right]_2$ (Syst. No. 3218) (BIEDERMANN, *B.* **10**, 1160, 1161; GEIGY & Co., D. R. P. 126964; *Frdl.* **6**, 756; *C.*

1902 I, 152). Phthalsäureanhydrid gibt mit 1 Mol.-Gew. 3.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) in Benzol in der Kälte N-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalamidsäure(?) (Bd. XIII, S. 160) (Anderlini, *G.* **24** I, 148; vgl. R. Meyer, *A.* **327**, 11); kocht man diese in Benzollösung, so erhält man 2-[5-Methyl-benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3650) (Anderlini, *G.* **24** I, 148; vgl. Thiele, Falk, *A.* **347**, 116). Erhitzt man 1 Tl. 3.4-Diamino-toluol mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid, bis kein Wasser mehr entweicht, so entsteht [asymm. o-Toluylen]-bis-phthalimid $CH_3\cdot C_6H_3\left[-N<{CO \atop CO}>C_6H_4\right]_2$ (Syst. No. 3218) (Ladenburg, *B.* **10**, 1125). — Phthalsäureanhydrid reagiert mit Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) in Toluol oder Eisessig unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_6<{N \atop NH}>C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3653); beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten entsteht die Verbindung $C_{10}H_6<{N \atop N}{<CO \atop \leq C}>C_6H_4$ (Syst. No. 3576) (Sachs, *A.* **365**, 117, 124; Bayer & Co., D. R. P. 202354; *C.* **1908** II, 1396). Gibt mit Naphthylendiamin-(2.7) (Bd. XIII, S. 208) in siedendem Wasser N.N-Phthalyl-naphthylendiamin-(2.7) $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$ (Syst. No. 3218) (Kaufler, Karrer, *B.* **40**, 3264; vgl. Kuhn, Jacob, Furter, *A.* **455** [1927], 256), beim Erhitzen mit Naphthylendiamin-(2.7) auf 250° N.N.N'.N'-Diphthalyl-naphthylendiamin-(2.7) $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\cdot C_{10}H_6\cdot N<{CO \atop CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3218) (Kau., Kar.). Phthalsäureanhydrid gibt bei mehrstündigem Kochen mit Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in wäßr. Suspension am Rückflußkühler N.N-Phthalyl-benzidin $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 3218) (Koller, *B.* **37**, 2882; vgl. Le Fèvre, Turner, *Soc.* **1926**, 2476; Kuhn, Jacob, Furter, *A.* **455** [1927], 255; Sircar, Sen-Gupta, *C.* **1928** II, 2247; Turner, *Soc.* **1932**, 1294). Beim Schmelzen von 1 Mol.-Gew. Benzidin mit 2 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid entsteht N.N.N'.N'-Diphthalyl-benzidin (Syst. No. 3218) (Gabriel, *B.* **11**, 2262; Bandrowski, *B.* **17**, 1182). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N.N'-Diäthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 222) auf 150° bis 160° erhält man eine Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2$ (S. 481) (Schiff, Vanni, *A.* **258**, 363; Le Fèvre, Turner, *Soc.* **1926**, 2479; Kuhn, Jacob, Furter, *A.* **455** [1927], 257). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. N.N.N'.N'-Tetraäthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 222) auf 150° erhält man die Verbindung $C_{36}H_{36}O_6N_2$ (S. 481) (Schiff, Vanni, *A.* **258**, 365). Beim Kochen von Phthalsäureanhydrid mit α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 250) in alkoh. Lösung entsteht die Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_2$ (S. 481) (Grossmann, *B.* **22**, 2300).

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und 2-Amino-phenol auf ca. 220° erhält man N-[2-Oxy-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210); destilliert man ein Gemisch von 2-Amino-phenol und Phthalsäureanhydrid nach einigem Erhitzen, so erfolgt größtenteils Verkohlung; in geringer Menge bildet sich 2-Phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) (Ladenburg, *B.* **9**, 1527, 1528). Phthalsäureanhydrid reagiert mit 1 Mol.-Gew. 3-Amino-phenol in heißem Toluol unter Bildung von N-[3-Oxy-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 417) (R. Meyer, Sundmacher, *B.* **32**, 2119). Erhitzt man Phthalsäureanhydrid mit 3-Amino-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 180—190°, so erfolgt Kondensation zu Rhodamin (Formel I bezw. II) (Syst. No. 2933) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 44002;

I. $C_6H_4<{CO \atop C}>O$ — $H_2N\cdot$ … $\cdot NH_2$ II. $C_6H_4\cdot CO_2H$ — $H_2N\cdot$ … $:NH$

Frdl. **2**, 68; R. M., Su., *B.* **32**, 2120). Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 3-Methylamino-phenol (Bd. XIII, S. 404) in Gegenwart von Zinkchlorid auf 170—180° erhält man N.N'-Dimethyl-rhodamin (Syst. No. 2933) (B. A. S. F., D. R. P. 48731; *Frdl.* **2**, 77). Aus äquimolekularen Mengen 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) und Phthalsäureanhydrid erhält man durch Kochen in Benzollösung (Basler Chemische Fabrik Bindschedler, D. R. P. 85931; *Frdl.* **4**, 261) oder durch Verschmelzen bei 100° (Basler Chem. Fabr. Bind., D. R. P. 87068; *Frdl.* **4**, 262) 2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure (Bd. XIV, S. 675). Beim Erhitzen mit 3-Dimethylamino-phenol auf 170—175° wird N.N.N'.N'-Tetramethyl-rhodamin (Syst. No. 2933) gebildet (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 44002; *Frdl* **2**, 70; Noelting, Dziewoński, *B.* **38**, 3518). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 410) auf 120° entsteht N-Phenyl-N-[3-oxy-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 417); beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. 3-Oxy-diphenylamin auf 150—160° entsteht N.N'-Diphenyl-rhodamin (Syst. No. 2933) (Piutti, Piccoli,

G. **28** I, 377; *B.* **31**, 1331; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45263; *Frdl.* **2**, 72). Beim Verrühren äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und 4-Amino-phenol mit etwas Aceton entsteht N-[4-Oxy-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 477) (PIUTTI, ABATI, *B.* **36**, 998; *G.* **33** II, 5). Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Amino-phenol erhält man N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) (PIU., *G.* **16**, 252). 4-Amino-phenol läßt sich mit Phthalsäureanhydrid auch zu 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (Bd. XIV, S. 268) kondensieren (BAYER & Co., D. R. P. 94396; *C.* **1898** I, 543). Kocht man 1 g o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) mit 0,6 g Phthalsäureanhydrid und 120 g Wasser, so entsteht N.N-Phthalyl-o-dianisidin $H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3218) (KAUFLER, BOREL, *B.* **40**, 3253; vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2479; KUHN, JACOB, FURTER, *A.* **455** [1927], 255). Beim Erhitzen von 1 g o-Dianisidin mit 1,25 g Phthalsäureanhydrid auf 200—250° entsteht N.N.N'.N'-Diphthalyl-o-dianisidin $\left[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\right]_2$ (Syst. No. 3218) (KAU., Bo.). — Beim Schmelzen von 2 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. Glycin (Bd. IV, S. 333) erhält man Phthalylglycin (Syst. No. 3214) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **27**, 418; REESE, *A.* **242**, 1). Beim Erhitzen von 6 Tln. Sarkosin (Bd. IV, S. 345) mit 5 Tln. Phthalsäureanhydrid auf 140—150° entsteht Phthalyldisarkosin (Bd. IX, S. 814) neben anderen nicht näher untersuchten Produkten (REESE, *B.* **21**, 278). Bei 10-stdg. Erhitzen von 2,6 g Kreatin (Bd. IV, S. 363) mit 10 g Phthalsäureanhydrid auf 140° erhält man Phthalyldikreatin (Bd. IX, S. 814) (URANO, *B. Ph. P.* **9**, 184). Beim Verschmelzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit $^3/_4$ Tln. Anthranilsäure bildet sich Phthalylanthranilsäure (Syst. No. 3214) (GABRIEL, *B.* **11**, 2261). Phthalsäureanhydrid liefert beim Verschmelzen mit Anthranilsäure-anilid (Bd. XIV, S. 320) Phthalylanthranilsäure-anilid (Syst. No. 3214) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 27). Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure entsteht 3-Phthalimido-benzoesäure (GABRIEL, *B.* **11**, 2262; PIUTTI, *G.* **13**, 329; vgl. TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **32** [1910], 115). — Beim Verschmelzen mit Taurin entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{29}O_{16}N_3S_2$(?) (S. 481) (TAUBER, *B. Ph. P.* **4**, 325). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Taurinkalium auf 160° erhält man das Kaliumsalz des Phthalyltaurins (Syst. No. 3217) (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *Soc.* **54**, 1303; *A.* **248**, 159; *G.* **18**, 325). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und trocknem sulfanilsaurem Natrium auf 250° entsteht das Natriumsalz der Phthalyl-sulfanilsäure (Syst. No. 3217) (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* **248**, 153).

Beispiele für die Einwirkung von Hydrazinen und ihren Derivaten. Aus äquimolekularen Mengen Phthalsäureanhydrid und Phenylhydrazin erhält man bei mehrstündigem Erhitzen mit Benzol auf dem Wasserbade (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 267), besser beim Vermischen ihrer Lösungen in Chloroform (DUNLAP, *Am. Soc.* **27**, 1105) Phthalsäure-monophenylhydrazid (Bd. XV, S. 274). Bei mehrstündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten in Alkohol entsteht $\beta.\beta$-Phthalyl-phenylhydrazin (N-Anilino-phthalimid) $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3219) (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 269). Bei direktem Erhitzen der Komponenten erhält man sowohl $\beta.\beta$-Phthalyl-phenylhydrazin als auch $\alpha.\beta$-Phthalyl-phenylhydrazin $C_6H_4{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3591) (PELLIZZARI, *G.* **16**, 204; **17**, 278, 284; *B.* **20** Ref., 512). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 150—170° entsteht zunächst Phthalsäure-mono-phenylhydrazid, dann $\beta.\beta$-Phthalyl-phenylhydrazin, schließlich Phthalsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 275); bei 3-stdg. Erhitzen der Komponenten auf 150—160° im Druckrohr entsteht jedoch $\alpha.\beta$-Phthalyl-phenylhydrazin (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 282, 285). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Hydrazobenzol (Bd. XV, S. 123) auf 120—130° entsteht neben anderen Produkten N.N.N'.N'-Diphthalyl-benzidin (Syst. No. 3218) (BANDROWSKI, *B.* **17**, 1181). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1-Phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 287) auf 140—145° entsteht 1-Phenyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 298) (DUNLAP, *Am. Soc.* **27**, 1097).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Epichlorhydrin (S. 6) in Gegenwart von etwas Dimethylanilin auf dem Wasserbade entsteht Phthalsäure-[γ-chlor-propylen]-ester $C_6H_4{<}{}^{CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl}_{CO\cdot O\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2763) (WEINSCHENK, *Ch. Z.* **29**, 1311). Beim Erhitzen von 2 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. Phthalid (S. 310) in Gegenwart von ca. $^1/_3$ Tl. entwässertem Natriumacetat auf 280—290° entsteht Diphthalyl (Syst. No. 2769) (GRAEBE, GUYE, *B.* **17**, 2851; *A.* **233**, 241; GR., JUILLARD, *A.* **242**, 220). — Phthalsäureanhydrid

verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Piperidin (Syst. No. 3038) zu dem Piperidinsalz der Phthalpiperididsäure $C_6H_4<^{CO\cdot NC_5H_{10}}_{CO_2H}$ + $C_5H_{11}N$ (Syst. No. 3038) (PIUTTI, *G.* **13**, 553; *A.* **227**, 194, 198; vgl. R. SCHIFF, *G.* **9**, 333). Bei 5-stündigem Erhitzen von 5 g Pyrrol (Syst. No. 3048) mit 11 g Phthalsäureanhydrid unter Zusatz von Eisessig im geschlossenen Rohr auf 180—190° erhält man 2-Phthalidyliden-pyrrolenin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4282) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* **15**, 25; *B.* **17**, 2957; DE., ZIMMERMANN, *B.* **19**, 2200; CI., *B.* **37**, 4239; vgl. ODDO, TOGNACCHINI, *G.* **53** [1923], 265; ODDO, MINGOIA, *G.* **55** [1925], 235; ODDO, *G.* **55**, 242). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und α-Picolin auf 200° in Gegenwart von etwas Zinkchlorid werden α.γ-Diketo-β-[pyridyl-(2)]-hydrinden (Pyrophthalon) $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 3225) und geringe Mengen der Verbindung $C_6H_4<^{C(OH)\cdot CH_2\cdot C_5H_4N}_{CO}>O$ (?) (s. bei α-Picolin, Syst. No. 3052) erhalten (v. HUBER, *B.* **36**, 1655, 1659; vgl. JACOBSEN, REIMER, *B.* **16** 2604; EIBNER, K. HOFMANN, *B.* **37**, 2303; EI., LÖBERING, *B.* **39**, 2448). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und γ-Picolin in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 200° entsteht die Verbindung $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\cdot C_5H_4N$ oder $C_6H_4<^{C=CH\cdot C_5H_4N}_{CO}>O$ (s. bei γ-Picolin, Syst. No. 3052) (DÜRING, *B.* **38**, 161; EIBNER, Privatmitteilung). Phthalsäureanhydrid liefert mit α.γ-Lutidin (Syst. No. 3053) in Gegenwart von etwas Zinkchlorid bei 180° α.γ-Diketo-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-hydrinden (?) $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\cdot C_5H_3N(CH_3)$ (?) (Syst. No. 3225) (LANGER, *B.* **38**, 3708). Beim Erhitzen mit α.α'-Lutidin in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 170° entsteht α.γ-Diketo-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-hydrinden $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\cdot C_5H_3N(CH_3)$ (Syst. No. 3225) (SCHOLZE, *B.* **38**, 2806, 4022; vgl. EIBNER, *B.* **38**, 3353).

HC═══CH
HC⟨ ⟩C=C—C_6H_4
N O—CO

Beim Erhitzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. 1-Methyl-indol (Syst. No. 3069) auf dem Wasserbade in Gegenwart von etwas Zinkchlorid erhält man ein Indophthalon $C_{26}H_{20}O_2N_2$ (s. bei 1-Methyl-indol; Syst. No. 3069) (E. FISCHER, *B.* **19**, 2989; *A.* **242**, 382). Beim Erhitzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. 2-Methyl-indol (Syst. No. 3070) in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* **19**, 2989; *A.* **242**, 381) oder von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. 2-Methyl-indol im geschlossenen Rohr auf 150° (RENZ, *B.* **37**, 1223) erhält man 2-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-indol (Syst. No. 3366). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. 2-Methyl-indol auf 185—190° erhält man ein Indophthalon, das vielleicht ein Gemisch von symm. und asymm. Indophthalon darstellt (RE., *B.* **37**, 1223; vgl. ODDO, *G.* **56** [1926], 437; OD., PEROTTI, *G.* **56**, 442). Erhitzt man Phthalsäureanhydrid mit Chinaldin, so entsteht bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur zunächst die Verbindung $C_6H_4<^{C(OH)\cdot CH_2\cdot C_9H_6N}_{CO}>O$ (?) (s. bei Chinaldin, Syst. No. 3079), dann asymm. Chinophthalon $C_6H_4<^{C=CH\cdot C_9H_6N}_{CO}>O$ (Syst. No. 4286) und endlich, von etwa 190° ab, symm. Chinophthalon (Chinolingelb) $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\cdot C_9H_6N$ (Syst. No. 3228) (EIBNER, LANGE, *A.* **315**, 322, 336, 344; EI., SIMON, *B.* **34**, 2303, 2311; EI., MERKEL, *B.* **35**, 2297; **37**, 3006; EI., K. HOFMANN, *B.* **37**, 3018; vgl. TRAUB, *B.* **16**, 298; JACOBSEN, REIMER, *B.* **16**, 513, 1082, 1085; JA., D. R. P. 23188; *Frdl.* **1**, 161). Phthalsäureanhydrid kondensiert sich mit Carbazol (Syst. No. 3086) in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 9-[2-Carboxy-benzoyl]-carbazol (Syst. No. 3086) und 3.6-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol (Syst. No. 3369) (STÜMMER, *M.* **28**, 411; EHRENPREIS, *M.* **32** [1911], 1103; vgl. SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44** [1911], 1249). Erwärmt man Phthalsäureanhydrid mit Phthalimidin (Syst. No. 3183), zweckmäßig in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat, 7—8 Stunden auf 220—230°, so bildet sich als Hauptprodukt die Verbindung $C_6H_4<^{C}_{CO}>NH\ \ O<^{C}_{CO}>C_6H_4$ (die beiden C durch Doppelbindung verbunden) (Syst. No. 4298) neben etwas Diphthalyl (Syst. No. 2769) (GRAEBE, GUYE, *A.* **233**, 246).

Beispiele für die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen. Läßt man 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther auf 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man 3.3-Dimethyl-

phthalid (S. 321) (BAUER, *B.* 37, 735). Analog reagieren andere Alkylmagnesiumhalogenide, z. B. Äthylmagnesiumjodid (BAU., *B.* 37, 736), Propylmagnesiumchlorid (BAU., *Ar.* 247, 223) oder Isopropylmagnesiumjodid (BAU., *Ar.* 247, 224). Die Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid führt zu 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) (PICKLES, WEIZMANN, *Chem. N.* 90, 276); mit 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid werden 3.3-Diphenyl-phthalid (S. 391) und etwas 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) gewonnen (BAUER, *B.* 38, 240; *Ar.* 247, 221). Phthalsäureanhydrid liefert mit 2 Mol.-Gew. p-Tolylmagnesiumbromid 3.3-Di-p-tolyl-phthalid (S. 394) und wenig 1.2-Di-p-toluyl-benzol (Bd. VII, S. 831) (BAU., *B.* 38, 241; *Ar.* 247, 225). Mit 2 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid wird 3.3-Dibenzyl-phthalid (S. 394) erhalten (BAU., *B.* 38, 241). Mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht 2-α-Naphthoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 782) (PICKLES, WEIZMANN, *Chem. N.* 90, 276).

Verwendung.

Phthalsäureanhydrid findet Verwendung zur Darstellung von Xanthonfarbstoffen, z. B. Rhodamin 6 G (Syst. No. 2933; *Schultz, Tab.* No. 571), Rhodamin B (Syst. No. 2933; *Schultz, Tab.* No. 573), Rhodamin 3 B (*Schultz, Tab.* No. 574), Rhodin 12 GM (*Schultz, Tab.* No. 575), Rhodamin 3 G (*Schultz, Tab.* No. 576), Rhodin 2 G (*Schultz, Tab.* No. 577), Violamin, Echtsäureviolett A 2 R (*Schultz, Tab.* No. 582), Violamin G, Säurerosamin A (*Schultz, Tab.* No. 583); ferner für Fluorescein und Uranin (Syst. No. 2835; *Schultz, Tab.* No. 585), Eosin (Syst. No. 2835; *Schultz, Tab.* No. 587), Eosin spritlöslich (*Schultz, Tab.* No. 588), Eosin S (*Schultz, Tab.* No. 589), Eosin BN (Syst. No. 2835; *Schultz, Tab.* No. 590), Erythrosin, Jodeosin (*Schultz, Tab.* No. 591), Erythrosin extra bläulich (Syst. No. 2835; *Schultz, Tab.* No. 592); ferner für Gallein (Syst. No. 2843; *Schultz, Tab.* No. 599) und Coerulein (Syst. No. 2568; *Schultz, Tab.* No. 600); s. ferner *Schultz, Tab.* No. 572, 578, 580, 581. Weiter verwendet man Phthalsäureanhydrid zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen wie Chinolingelb spritlöslich (Syst. No. 3228; *Schultz, Tab.* No. 612) und wasserlöslich (*Schultz, Tab.* No. 613). Vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 782. Phthalsäureanhydrid wird zur Darstellung von Phenolphthalein (Syst. No. 2539) gebraucht. Schließlich hat Phthalsäureanhydrid in neuerer Zeit auch Bedeutung für die Fabrikation von Anthrachinon gewonnen (vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 488).

Analytisches.

Phthalsäureanhydrid ist als Urmaß in der Acidimetrie vorgeschlagen worden (PHELPS, WEED, *Z. a. Ch.* 59, 114; *C.* 1908 II, 902), scheint aber als solches keine Anwendung gefunden zu haben.

Additionelle Verbindungen des Phthalsäureanhydrids.

Verbindung mit Jod und Kaliumjodid $2C_8H_4O_3 + 4I + KI$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid beim Schmelzen mit Jod und Kaliumjodid (CLOVER, *Am.* 31, 263). Grüne metallglänzende Krystalle. Schwer löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol unter Dissoziation in die Komponenten. — Verbindung mit Antimonpentachlorid $3C_8H_4O_3 + 2SbCl_5$. Krystallkrusten (aus Chloroform). Sehr hygroskopisch (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* 34, 3381).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Phthalsäureanhydrid.

Verbindung $C_9H_7O_3N_3$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Semicarbazid mit Phthalsäureanhydrid auf 160° (DUNLAP, *Am. Soc.* 27, 1096, 1106). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 262° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Alkalien unter Bildung von 4-[2-Carboxy-benzoyl]-semicarbazid bezw. 1-[2-Carboxy-benzoyl]-semicarbazid (Bd. IX, S 812).

Über eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung $C_9H_7O_3N_3$, die aus Phthalylacetylaceton mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol erhalten wurde, vgl. S. 571.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_2N_2$[1]. *B.* Beim Aufkochen von Phthalsäureanhydrid mit Äthylendiamin in Benzol (ANDERLINI, *G.* 24 I, 405). — Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

---

[1]) Von ANDERLINI ist diese Verbindung als N.N'-Phthalyl-äthylendiamin, N.N'-Äthylen-phthalamid $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\ \vert\\ CO\cdot NH\cdot CH_2\end{matrix}\right.$ beschrieben worden. Nach neueren Erfahrungen an ähnlich gewonnenen Verbindungen (vgl. THIELE, FALK, *A.* 347, 116; R. MEYER, LÜDERS, *A.* 415 [1918], 32; BISTRZYCKI, RISI, *Helv. chim. Acta* 8 [1925], 813, 814) muß die angeführte Formulierung heute als unsicher angesehen werden.

Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_2$[1]. *B.* Beim Kochen von α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 250) mit Phthalsäureanhydrid und Alkohol (GROSSMANN, *B.* **22**, 2300). — Mikroskopische Krystalle mit $^1/_2$ H_2O. Schmilzt bei 213° unter Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2$ („Diäthylphthalylbenzidin". Vgl. dazu LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2479; KUHN, JACOB, FURTER, *A.* **455** [1927], 257.) *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phthalsäureanhydrid und N.N'-Diäthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 222) bei 150—160° (SCHIFF, VANNI, *A.* **258**, 363). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Löst sich in der Kälte weder in Säuren noch in wäßr. Alkalien. — Wird durch längeres Erwärmen mit verd. Kalilauge in N.N'-Diäthyl-benzidin und Phthalsäure gespalten. Einw. von alkoh. Kalilauge: SCH., V.

Verbindung $C_{36}H_{36}O_6N_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. N.N.N'.N'-Tetraäthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 222) bei 150° (SCHIFF, VANNI, *A.* **258**, 366). — Pulver. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol. — Wird bei längerem Kochen mit Alkohol, rascher durch warme wäßrige Kalilauge, in die Komponenten zerlegt. — $Ag_2C_{36}H_{34}O_6N_2$. Niederschlag.

„Diphthalsuccinanilid" $C_{30}H_{24}O_4N_2$. *B.* Man erhitzt 3 Tle. Phthalsäureanhydrid mit 3 Tln. Bernsteinsäure und 1 Tl. Natriumacetat 1 Stunde auf 240—250°, kocht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und löst es hierauf in kochendem Anilin; man läßt erkalten, filtriert, destilliert das Filtrat mit Wasser und wäscht den nicht flüchtigen Rückstand mit Alkohol (ROSER, *B.* **17**, 2770; **18**, 3122). — Krystallpulver (aus Alkohol), Prismen (aus Anilin). Schmilzt bei 267° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Nitrobenzol und Anilin; löst sich leicht in alkoh. Kali und wird daraus durch Kohlendioxyd gefällt (R., *B.* **18**, 3123). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert (R., *B.* **18**, 3123). Geht beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure in „Diphthalsuccindehydranilid" (s. u.) über (R., *B.* **18**, 3123).

„Diphthalsuccindehydranilid" $C_{30}H_{20}O_2N_2$. Vielleicht identisch mit der Verbindung

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{CO}{>}N\cdot C_6H_5 \qquad C(=)CH\cdot CH(=)C \qquad C_6H_5\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{OC}{>}C_6H_4$$

(Syst. No. 3601) (REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3289 Anm.). — *B.* Bei mehrstündigem Kochen von „Diphthalsuccinanilid" (s. o.) mit Eisessig und konz. Salzsäure (ROSER, *B.* **18**, 3123). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 280°; unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig (R.).

Verbindung $C_{35}H_{29}O_{16}N_3S_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Taurin (Bd. IV, S. 528) mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 250° (TAUBER, *B. Ph. P.* **4**, 325). — Glimmerähnliche Tafeln mit 7 H_2O. Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei. F: 50°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton.

Funktionelle Derivate des Phthalsäureanhydrids.

1-Methoxy-3-oxo-1-anilino-phthalan, 3-Methoxy-3-anilino-phthalid, Phthalanilsäureisomethyläther $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(O\cdot CH_3)(NH\cdot C_6H_5)}{>}O$ oder **Phthalsäure-mono-[phenyliminomethyläther]** $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N{:}C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ s. Bd. XII, S. 313.

3-Oxo-1-methylimino-phthalan, 3-Methylimino-phthalid, N-Methyl-phthalisoimid $C_9H_7O_2N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N\cdot CH_3)}{>}O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 5 Minuten langem Kochen von 3 g N-Methyl-phthalamidsäure (Bd. X, S. 1124; Nachtrag zu Bd. IX, S. 809) mit 18 g Acetylchlorid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **13**, 98). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 76,5—78,5°. — Wird von Wasser rasch in N-Methyl-phthalamidsäure umgewandelt.

N-Methyl-phthalimid $C_9H_7O_2N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}N\cdot CH_3$ s. Syst. No. 3210.

3-Oxo-1-phenylimino-phthalan, 3-Phenylimino-phthalid, N-Phenyl-phthalisoimid, Phthalisoanil $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N\cdot C_6H_5)}{>}O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht

---

[1]) Von GROSSMANN ist für diese Verbindung nebenstehende Formel vorgeschlagen worden. Nach neueren Erfahrungen an ähnlich gewonnenen Verbindungen (vgl. THIELE, FALK, *A.* **347**, 116; R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415** [1918], 32; BISTRZYCKI, RISI, *Helv. chim. Acta* **8** [1925], 813, 814) muß die angeführte Formulierung heute als unsicher angesehen werden.

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot HC\text{———}CH\cdot C_6H_5 \\ HN{>}C{<}NH \\ C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{CO}{>}O \end{array}$$

bei ca. 5 Minuten langem Erwärmen von 5 g N-Phenyl-phthalamidsäure (Bd. XII, S. 311) mit 30 g Acetylchlorid auf 60°, man zerlegt das Hydrochlorid durch Pottaschelösung in Gegenwart von Äther (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 286; vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 339; KUHARA, KOMATSU, *C.* **1909** II, 982[1]). — Nadeln (aus Äther). F: 115—117° (V. D. MEULEN, *R.* **15**, 287). — Beim Erhitzen über 240° (H., v. D., *R.* **21**, 341 Anm. 2) bezw. auf 250° (V. D. M., *R.* **15**, 287) entsteht Phthalanil (Syst. No. 3210). Beim Auflösen des Hydrochlorids in Methylalkohol werden Phthalanilsäure-methylester (Bd. XII, S. 312) und das Hydrochlorid des Phthalanilsäure-isomethylesters (Bd. XII, S. 313) erhalten (V. D. M., *R.* **15**, 343, 347). Bei der Einw. von Anilin auf das in Äther suspendierte Hydrochlorid entsteht Phthalsäure-dianilid (Bd. XII, S. 312) (V. D. M., *R.* **15**, 345 Anm.; H., v. D., *R.* **21**, 341).

3-Oxo-1-benzylimino-phthalan, 3-Benzylimino-phthalid, N-Benzyl-phthalisoimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}\rangle O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erhitzen von 3 g N-Benzyl-phthalamidsäure (Bd. XII, S. 1049) mit 18 g Acetylchlorid auf 60° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **13**, 99). — Säulen (aus absol. Äther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 374; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 229). F: 81—82,5° (H., v. D.). D: ca. 1,145 (J.). Löslich in kalter verdünnter Salzsäure unter allmählichem Übergang in N-Benzyl-phthalamidsäure (H., v. D.).

3-Oxo-1-[4-oxy-3-carboxy-phenylimino]-phthalan, 3-[4-Oxy-3-carboxy-phenylimino]-phthalid, N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-phthalisoimid $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C[:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]}\rangle O$ und sein **Methyläther** $C_{16}H_{11}O_5N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C[:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H]}\rangle O$. Vgl. hierzu N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ und seinen Methyläther $C_{16}H_{11}O_5N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, Syst. No. 3214.

3-[4-Dialkylamino-phenylimino]-phthalide $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(:N\cdot C_6H_4\cdot NR_2)}\rangle O$. Verbindungen, die vielleicht als solche aufzufassen sind, sind als N-[4-Dialkylamino-phenyl]-phthalimide $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N\cdot C_6H_4\cdot NR_2$ unter Syst. No. 3218 eingeordnet.

1.3-Bis-phenylimino-phthalan $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot C_6H_5)}_{C(:N\cdot C_6H_5)}\rangle O$ oder **N-Phenyl-3-phenylimino-phthalimidin** $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(:N\cdot C_6H_5)}\rangle N\cdot C_6H_5$ s. bei Phthalylchlorid, Bd. IX, S. 808.

3-Oxo-1.1-diamino-phthalan, 3.3-Diamino-phthalid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(NH_2)_2}\rangle O$. Als Derivate hiervon wurden zeitweise die tetrasubstituierten Diamide der Phthalsäure aufgefaßt. Diese Verbindungen sind mit der symmetrischen Formel (R)(R')N·CO·C_6H_4·CO·N(R)(R') bei Aminen als Phthalsäure-Derivate eingeordnet. Vgl. dazu MAXIM, *C. r.* **184** [1927], 690; *A. ch.* [10] **9** [1928], 65, 90.

3-Oxo-1-oximino-phthalan, 3-Oximino-phthalid, Phthaloxim $C_8H_5O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(:N\cdot OH)}\rangle O$. Vgl. hierzu N.N-Phthalyl-hydroxylamin, Syst. No. 3219.

3-Oxo-1-hydrazono-phthalan, 3-Hydrazono-phthalid $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(:N\cdot NH_2)}\rangle O$ oder **N-Amino-phthalimid** $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N\cdot NH_2$ und **Derivate** s. Syst. No. 3219.

Substitutionsprodukte des Phthalsäureanhydrids.

[3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Destillieren von 3-Chlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 816) (KRÜGER, *B.* **18**, 1759; GUARESCHI, *G.* **17**, 122). Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid (S. 486) mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 175° (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 751). — Sublimiert in Nadeln. F: 122° (K.; BOG., BOR.),

[Formel: Benzolring mit Cl, $\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$]

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50** [1928], 474.

124,5—125,5° (G.). — Gibt in rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Jod mit 1 Mol.-Gew. Chlor ein Gemisch von viel Anhydrid der 3.6- und wenig Anhydrid der 3.4-Dichlor-phthalsäure (VILLIGER, *B.* **42**, 3549). Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in 3-Chlor-phthalsäure über (BOG., BOR.).

[4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sublimation von 4-Chlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 816) (ALÉN, *Öf. Sv.* **1881**, No. 9, S. 10; *Bl.* [2] **36**, 434; CLAUS, DEHNE, *B.* **15**, 320; RÉE, *A.* **233**, 238; MIERSCH, *B.* **25**, 2116). — Prismen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (SORET, *J.* **1886**, 1453; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 713). F: 95° (A.; CLAUS, D.), 96—97° (R.), 98,5° (M.). Kp_{760}: 294,5° (korr.) (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger in Schwefelkohlenstoff, schwierig in Ligroin (R.). — Gibt in rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Jod mit 1 Mol.-Gew. Chlor ein Gemisch von viel Anhydrid der 3.4- und wenig Anhydrid der 4.5-Dichlor-phthalsäure (VILLIGER, *B.* **42**, 3549). Geht beim Erwärmen mit Wasser in 4-Chlor-phthalsäure über (R.). Beim Sättigen der Lösung in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff erhält man 4-Chlor-phthalsäure-dimethylester (R.). Beim allmählichen Eintragen von 15 g Aluminiumchlorid in ein kochendes Gemisch aus 5 g [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid und 50 g Benzol entsteht 5-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 750) (R.; vgl. EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 78, 83, 87).

[3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_2O_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Dichlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 817) auf 220° (VILLIGER, *B.* **42**, 3542). Weitere Bildungen s. unter 3.4-Dichlor-phthalsäure. — Tafeln (aus CCl_4). F: 120—121°. Kp: 329°. Löslich in Benzol, Toluol und Chloroform. — Gibt mit Hydroxylamin in der Kälte (nicht näher beschriebene) 3.4-Dichlor-phthalmonohydroxamsäure, die beim Erwärmen auf ca. 60° in N.N-[3.4-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin (Syst. No. 3220) übergeht.

Monoxim $C_8H_3O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2{<}{CO \atop C(:N\cdot OH)}{>}O$. Vgl. hierzu N.N-[3.4-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin, Syst. No. 3220.

[3.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_2O_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 817) durch Erhitzen mit Acetylchlorid (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **81**, 1536). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform. — Beim Erhitzen mit Resorcin und einem Tropfen Schwefelsäure erhält man die Fluoresceinreaktion.

[3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_2O_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 817) auf 130—140° (GRAEBE, *B.* **33**, 2022; vgl. FAUST, *A.* **160**, 64; LE ROYER, *A.* **238**, 351; VILLIGER, *B.* **42**, 3531, 3533; HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 282). Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-phthalsäure-monoäthylester auf 200—220° (GR., *B.* **33**, 2020). Weitere Bildungen s. im Artikel 3.6-Dichlor-phthalsäure. — Nadeln. F: 185° (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1877**, No. 8, S. 15; *Bl.* [2] **28**, 512), 187° (F.), 190—191° (V., *B.* **42**, 3532), 191° (korr.) (GR.). Kp: 339° (V., *B.* **42**, 3539). — Bei mehrstündigem Erhitzen von (nicht rein erhaltenem) [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 160° entsteht das Dichlorid der 3.6-Dichlor-phthalsäure $C_6H_2Cl_2{<}{CCl_2 \atop CO}{>}O$ oder $C_6H_2Cl_2(COCl)_2$ (Bd. IX, S. 818), beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid über 200° die Verbindung $C_6H_2Cl_2{<}{CCl_2 \atop CCl_2}{>}O$ oder $CCl_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot COCl$ (s. u.) (LE R.; vgl. V., *B.* **42**, 3533). [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthol in Gegenwart von Borsäure bei 3-stdg. Erhitzen auf 180—190° unter Bildung von 3.6-Dichlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 980) (H., N., WEIZ.).

1.1.3.3.4.7-Hexachlor-phthalan $C_8H_2OCl_6$, s. nebenstehende Formel, oder 3.6-Dichlor-2-trichlormethyl-benzoylchlorid, 3.6.2¹.2¹.2¹-Pentachlor-o-toluylchlorid $CCl_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot COCl$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von (nicht rein erhaltenem) [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid über 200° (LE ROYER, *A.* **238**, 354; vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3533). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (LE R.).

Oxim des [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrids $C_8H_3O_3NCl_2$, Formel I. Vgl. hierzu N.N-[3.6-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin, Syst. No. 3220.

[4.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_2O_3Cl_2$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 818) auf ca. 200° (VILLIGER, *B.* **42**, 3546; vgl. CLAUS,

GRONEWEG, *J. pr.* [2] **43**, 254). Weitere Bildungen s. unter 4.5-Dichlor-phthalsäure. — Tafeln oder Prismen (aus heißem Toluol). F: 185—187°; Kp: 313°; sehr wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzol und Toluol (V., *B.* **42**, 3533, 3547).

Monoxim $C_8H_3O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2{<}^{CO}_{C(:N\cdot OH)}{>}O$. Vgl. hierzu N.N-[4.5-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin, Syst. No. 3220.

[3.4.5-Trichlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8HO_3Cl_3$, Formel I. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 819) beim Erhitzen (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* **10**, 1843; CLAUS, KAUTZ, *B.* **18**, 1370). — Sublimiert in langen Nadeln. F: 157° (A., W.; CL., K.).

I. (Strukturformel: Cl, Cl, Cl am Benzolring; CO, CO, O) II. (Strukturformel: Cl, Cl, Cl am Benzolring; CO, CO, O)

[3.4.6-Trichlor-phthalsäure]-anhydrid $C_8HO_3Cl_3$, Formel II. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.6-Trichlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 819) auf 150—160° (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **34**, 2109). — Sublimiert in Nadeln. F: 148°. — Geht durch Kochen mit Wasser leicht in 3.4.6-Trichlor-phthalsäure über.

Tetrachlorphthalsäure-anhydrid $C_8O_3Cl_4 = C_6Cl_4{<}^{CO}_{CO}{>}O$. *B.* Aus Tetrachlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 819) durch Sublimation, beim Erhitzen auf 98°, bei der Krystallisation aus heißem Benzol oder Chloroform sowie bei langandauerndem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd (DELBRIDGE, *Am.* **41**, 400, 402, 406, 408, 409, 416; vgl. GRAEBE, *A.* **149**, 18; **238**, 322; ORNDORFF, BLACK, *Am.* **41**, 359). — *Darst.* Man erhitzt 5 kg Phthalsäureanhydrid mit ca. 30 kg Antimonpentachlorid einige Stunden auf ca. 200°, leitet 8—10 Stdn. Chlor durch die geschmolzene Masse und destilliert das Reaktionsprodukt (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 32564; *Frdl.* **1**, 318; GR., *A.* **238**, 319). Man leitet Chlor in ein Gemisch von 10 kg Phthalsäureanhydrid, 30 kg rauchender Schwefelsäure (50—60% Anhydridgehalt) und 0,5 kg Jod bei 50—60° und schließlich bei 200° ein, bis alles Jod als Chlorjod entwichen ist, gießt auf Eis und wäscht das ausgeschiedene Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit kaltem Wasser (JUVALTA, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 93). — Sublimiert in Prismen oder Nadeln (GR., *A.* **149**, 20). F: 255—257° (korr.) (D., *Am.* **41**, 405). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther (GR., *A.* **149**, 20). Löslich in siedendem Wasser unter Bildung von Tetrachlorphthalsäure (GR., *A.* **149**, 20). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wesentlich 4.5.6.7-Tetrachlor-phthalid (S. 312) (GR., *A.* **238**, 324, 330). Erhitzt man Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid und krystallisiert das durch Destillation gereinigte Reaktionsprodukt aus Benzol um, so erhält man krystallbenzolhaltiges 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid (s. u.) (KAUFMANN, VOSS, *B.* **56** [1923], 2508, 2511; KIRPAL, KUNZE, *B.* **62** [1929], 2102; vgl. GR., *A.* **238**, 328). Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid entsteht Perchlorphthalan oder Perchlor-o-toluylchlorid (S. 485) (GR., *A.* **238**, 329). Beim Erhitzen mit Phenol in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure (15% Anhydridgehalt) auf 145—150° werden 4.5.6.7-Tetrachlor-phenolphthalein $C_6Cl_4{<}^{CO}_{C(C_6H_4\cdot OH)_2}{>}O$ (Syst. No. 2539) und 3′.4′.5′.6′-Tetrachlor-fluoran (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2751) erhalten (O., B.). Tetrachlorphthalsäure-anhydrid kondensiert sich mit α-Naphthol in Gegenwart von Borsäure bei schnellem Erhitzen auf 250° zu einem Gemisch von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 980) und dem Tetrachlor-naphthofluoran der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2757) (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 286).

(Strukturformel Tetrachlorfluoran: Cl, Cl, Cl, Cl; CO, O, C, O)

$C_6Cl_4{<}^{CO}{>}O$, $C_{10}H_6{<}^{C}_{O}{>}C_{10}H_6$

Die in Bd. IX, S. 821 als Dichlorid der Tetrachlorphthalsäure $C_8O_2Cl_6 = C_6Cl_4(COCl)_2$ oder 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid $C_6Cl_4{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O$ von GRAEBE (*A.* **238**, 328) beschriebene, aus Tetrachlorphthalsäure-anhydrid und 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in Tafeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 118° erhaltene Verbindung ist nach KIRPAL, KUNZE (*B.* **62** [1929], 2102, 2104) krystallbenzolhaltiges 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid $C_8O_2Cl_6 + C_6H_6$, das an der Luft rasch das Krystallbenzol verliert und benzolfrei den Schmelzpunkt 137° zeigt (vgl. KAUFMANN, VOSS, *B.* **56** [1923], 2509, 2512). Wird das Hexachlorphthalid der Destillation unterworfen, so findet teilweise Umlagerung in das Dichlorid der Tetrachlorphthalsäure $C_6Cl_4(COCl)_2$ statt [Prismen (aus Petroläther). F: 48°] (KI., KU., *B.* **62**, 2103, 2104).

1.1.3.3.4.5.6.7-Oktachlor-phthalan, Perchlorphthalan $C_8OCl_8 = C_6Cl_4<^{CCl_2}_{CCl_2}>O$ oder **3.4.5.6-Tetrachlor-2-trichlormethyl-benzoylchlorid, Perchlor-o-toluylchlorid** $CCl_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot COCl$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Druckrohr auf 200° (GRAEBE, *A.* **238**, 329). — Krystalle (aus Äther). Triklin pinakoidal (SORET, *Z. Kr.* **11**, 434; DUPARC, PEARCE, *Z. Kr.* **31**, 67; *C.* **1897** I, 1198; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 710). F: 140°; leicht löslich in Äther; wird durch Erwärmen mit alkoh. Kali kaum angegriffen (GR.).

4.5.6.7-Tetrachlor-1.1-diäthoxy-3-oxo-phthalan, 4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-diäthoxy-phthalid $C_{12}H_{10}O_4Cl_4 = C_6Cl_4<^{CO}_{C(O \cdot C_2H_5)_2}>O$. *B.* Aus 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid (S. 484) und Alkohol (GRAEBE, *B.* **16**, 861; *A.* **238**, 325; KIRPAL, KUNZE, *B.* **62** [1929], 2103, 2105). — Tafeln. F: 124° (GR.).

[3-Brom-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_3Br$, Formel I. *B.* Beim Schmelzen von 3-Brom-phthalsäure (Bd. IX, S. 821) (GUARESCHI, *G.* **18**, 11). — Nadeln. F: 133—135° (MELDOLA, *Soc.* **47**, 512), 133—134° (G., *G.* **18**, 11), 132,5—133,5° (MIERSCH, *B.* **25**, 2115).

[4-Brom-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_3Br$, Formel II. *B.* Bei der Destillation von 4-Brom-phthalsäure (Bd. IX, S. 821) (NOURRISSON, *B.* **20**, 1017). — Sublimiert in Nadeln (N.). F: 106—108° (N.), 106,5—107,5° (MIERSCH, *B.* **25**, 2115), 108° (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 443), 113° (STOERMER, *A.* **313**, 94). Kp: 297—301° (N.).

[5-Chlor-4-brom-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_2O_3ClBr$, Formel III. *B.* Aus 5-Chlor-4-brom-phthalsäure (Bd. IX, S. 821) durch Sublimation (CLAUS, GRONEWEG, *J. pr.* [2] **43**, 258). — F: 185°.

[3.5-Dichlor-4-brom-phthalsäure]-anhydrid $C_8HO_3Cl_2Br$, Formel IV. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-brom-phthalsäure (Bd. IX, S. 821) durch Kochen mit Xylol (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 276). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 170—171°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther.

[3.6-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_2O_3Br_2$, Formel V. *B.* Aus 3.6-Dibrom-phthalsäure (Bd. IX, S. 821) durch Sublimation (GUARESCHI, *B.* **10**, 294; *A.* **222**, 276). — Nadeln. F: 207,5—208°; löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther (G., *A.* **222**, 276).

[4.5-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_2O_3Br_2$, Formel VI. *B.* Aus 4.5-Dibrom-phthalsäure (Bd. IX, S. 822) durch Sublimation (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2491). — Nadeln. F: 213° bis 214° (ZINCKE, FRIES, *A.* **334**, 366), 213—215° (BRÜCK, *B.* **34**, 2741). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther (BL.).

[4.6-Dichlor-3.5-dibrom-phthalsäure]-anhydrid $C_8O_3Cl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3.5-dibrom-phthalsäure (Bd. IX, S. 822) beim Sublimieren oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 286). — Prismatische Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 248° bis 250°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Wasser und Alkohol. — Liefert mit Anilin in Benzol eine in Nadeln krystallisierende, bei 266—267° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, die vielleicht die entsprechende Anilsäure darstellt.

[3.6-Dichlor-4.5-dibrom-phthalsäure]-anhydrid $C_8O_3Cl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Brom auf in rauchender Schwefelsäure gelöstes [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (JUVALTA, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94). — Prismen. F: 261°. Sublimiert unzersetzt in Nadeln.

Tetrabromphthalsäure-anhydrid $C_8O_3Br_4 = C_6Br_4<^{CO}_{CO}>O$. *B.* Aus Tetrabrom-phthalsäure (Bd. IX, S. 822) durch Sublimation (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2494). — *Darst.* Man läßt 40 kg Brom zu einem Gemisch von 10 kg Phthalsäureanhydrid und 60 kg rauchender

Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) bei 60° einfließen, erhitzt dann auf 200°, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis und wäscht das ausgeschiedene Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit kaltem Wasser (JUVALTA, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94; RUPP, *B.* **29**, 1633). — Nadeln. F: 258—259° (BL.), 270° (J.). Schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln (BL.).

[3-Jod-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_3I$, Formel I. *B.* Aus 3-Jod-phthalsäure (Bd. IX, S. 822) durch Sublimation (EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 383). — F: 153°.

I. (3-Jod-phthalsäureanhydrid: $C_6H_3I<_{CO}^{CO}>O$, I in 3-Stellung) II. (4-Jod-phthalsäureanhydrid: $I\cdot C_6H_3<_{CO}^{CO}>O$)

[4-Jod-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_3I$, Formel II. *B.* Aus 4-Jod-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) durch Sublimation (E., *J. pr.* [2] **53**, 386). — Nadeln. F: 123°.

Tetrajodphthalsäure-anhydrid $C_8O_3I_4 = C_6I_4<_{CO}^{CO}>O$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Jod und rauchender Schwefelsäure (JUVALTA, D. R. P. 50177; *Frdl.* **2**, 94; RUPP, *B.* **29**, 1634). — Schwefelgelbe Prismen, citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Sublimiert in gelben Nadeln (J.). F: 320—325° (R.), 325° (J.). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R.).

[3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) bei vorsichtigem Erhitzen auf 230°, durch Sublimation bei ca. 160—170° (KAHN, *B.* **35**, 472, 3859; vgl. LAURENT, *A.* **41**, 111; MILLER, Ж. **10**, 194; *A.* **208**, 239; BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 746), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (MC KENZIE, *Soc.* **79**, 1137) oder Acetylchlorid (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 793). — Farblose Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). F: 162° (W., LI.; MC KE.), 163° (BOG., BOR.), 163—164° (GRAEFF, *B.* **15**, 1127 Anm.). Leicht löslich in Acetylchlorid und heißem Eisessig, löslich in Aceton und heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol (BOG., BOR.). — Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 175° entsteht [3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid (BOG., BOR.). Beim Erhitzen mit Methylalkohol im Wasserbade entsteht hauptsächlich 3-Nitro-phthal-2-methylestersäure (Bd. IX, S. 825) (W., LI., *M.* **21**, 794) neben geringen Mengen 3-Nitro-phthal-1-methylestersäure (MC KE., *Soc.* **79**, 1140; KA., *B.* **35**, 3872). Liefert auch mit Natriummethylatlösung oder methylalkoholischer Kalilauge als Hauptprodukt 3-Nitro-phthal-2-methylestersäure neben 3-Nitro-phthal-1-methylestersäure (KA., *B.* **35**, 3877, 3879).

[4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid $C_8H_3O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 4-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 828) einige Zeit auf 170° und sublimiert dann im Luftstrome bei 210° (MILLER, *B.* **11**, 393; Ж. **10**, 196; *A.* **208**, 230). Beim Erhitzen von 4-Nitro-phthalsäure mit Acetylchlorid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **95**, 208). — Farblose Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 119° (C., RE.), 114° (M.). Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Äther (C., RE.). — Gibt beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 5-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 751) neben 4-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (RAINER, *M.* **29**, 178, 431). Liefert mit absol. Methylalkohol beim Kochen (WEGSCHEIDER, LIPSCHITZ, *M.* **21**, 805) oder bei Zimmertemperatur (W., BONDI, *M.* **26**, 1051, 1054) 4-Nitro-phthal-1-methylestersäure (Bd. IX, S. 830). Gibt mit Äthylalkohol hauptsächlich 4-Nitro-phthal-1-äthylestersäure (Bd. IX, S. 830) neben wenig 4-Nitro-phthal-2-äthylestersäure (W., B., *M.* **26**, 1048). Beim Erhitzen mit Phenylessigsäure und geschmolzenem Natriumacetat auf 200° entstehen 5-Nitro- und 6-Nitro-3-benzal-phthalid S. 377) (LEUPOLD, *B.* **34**, 2836).

Schwefelanaloga des Phthalsäureanhydrids und ihre Derivate.

Thiophthalsäureanhydrid $C_8H_4O_2S = C_6H_4<_{CS}^{CO}>O$ oder $C_6H_4<_{CO}^{CO}>S$. *B.* Man erhitzt Phthalsäure-diphenylester (Bd. IX, S. 801), gelöst in heißem Alkohol, etwa 15 Minuten mit 2 Mol.-Gew. krystallisiertem Kaliumhydrosulfid, gibt nach dem Erkalten Äther zu, löst das ausgeschiedene ölige Produkt in Wasser und versetzt mit Salzsäure (SCHREDER, *B.* **7**, 706). Man versetzt eine konzentrierte wäßrige Natriumhydrosulfid-Lösung tropfenweise mit Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und übersättigt die Lösung mit Salzsäure (GRAEBE, ZSCHOKKE, *B.* **17**, 1175). An Stelle der wäßr. Natriumhydrosulfid-Lösung kann auch eine alkoh. Lösung von Natriumsulfid oder von Natriumdisulfid verwendet werden (BLANKSMA, *R.* **20**, 138). Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit Arsentrisulfid (RAYMAN, *Bl.* [2] **47**, 898). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114° (G., Z.; R.). Sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf (G., Z.;

R.). Kp: 284° (korr.) (G., Z.), 278° (R.). Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform (G., Z.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Phthalsäure (G., Z.). Beim Einleiten von Ammoniak in erwärmtes Thiophthalsäureanhydrid entsteht Phthalimid (G., Z.). Einwirkung von Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: G., Z. Beim Erwärmen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure entsteht ein fluoresceinähnlicher Farbstoff (G., Z.).

Phthalyl-bis-phenylsulfid $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4{<}\substack{CO\\C(S\cdot C_6H_5)_2}{>}O$ oder $C_6H_4(CO\cdot S\cdot C_6H_5)_2$ s. Bd. IX, S. 809 [1]).

Phthalyl-bis-phenylsulfon $C_{20}H_{14}O_6S_2 = C_6H_4{<}\substack{CO\\C(SO_2\cdot C_6H_5)_2}{>}O$ oder $C_6H_4(CO\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$ s. Bd. IX, S. 809 [1]).

Phthalyl-bis-p-tolylsulfon $C_{22}H_{18}O_6S_2 = C_6H_4{<}\substack{CO\\C(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2}{>}O$ oder $C_6H_4(CO\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ s. Bd. IX, S. 809 [1]).

Phthalyl-bis-β-naphthylsulfid $C_{28}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4{<}\substack{CO\\C(S\cdot C_{10}H_7)_2}{>}O$ oder $C_6H_4(CO\cdot S\cdot C_{10}H_7)_2$ s. Bd. IX, S. 809 [1]).

2. Dioxo-Verbindungen $C_9H_6O_3$.

1. ***2.3-Dioxo-chroman*** bezw. ***3-Oxy-2-oxo-[1.2-chromen], 3-Oxy-cumarin*** $C_9H_6O_3 = C_6H_4{<}\substack{CH_2\cdot CO\\O\text{---}CO}$ bezw. $C_6H_4{<}\substack{CH:C\cdot OH\\O\text{---}CO}$. *B.* Beim Kochen von 3-Benzamino-cumarin (s. u.) oder von 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5) mit starker Natronlauge entsteht 2-Oxy-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 954), die bei der Abscheidung in 3-Oxy-cumarin übergeht (ERLENMEYER, STADLIN, *A.* **337**, 289; vgl. PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* **18**, 1187). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 152° (E., ST.), 152—153° (P., W.). Löslich in siedendem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (E., ST.). Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung (E., ST.). — Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in schwach alkalischer Lösung entsteht 2-Oxo-3-phenylhydrazono-chroman (s. u.) (E., ST.). Mit o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{10}ON_2$ nebenstehender Formel (Syst. No. 4497) (E., ST.).

2-Oxo-3-benzimino-chroman bezw. **2-Oxo-3-benzamino-[1.2-chromen], 3-Benzamino-cumarin** $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}\substack{CH_2\cdot C:N\cdot CO\cdot C_6H_5\\O\text{---}CO}$ bezw. $C_6H_4{<}\substack{CH:C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\O\text{---}CO}$. *B.* Neben 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4300) beim Erwärmen von Hippursäure mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (ERLENMEYER, STADLIN, *A.* **337**, 285, 290; vgl. PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* **18**, 1183; REBUFFAT, *G.* **19**, 43; BLUM, *A. Pth.* **59**, 291). Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5) mit $10^0/_0$iger Natronlauge auf dem Wasserbad, neben α-Benzamino-cumarsäure (Bd. X, S. 955) (E., ST.). Durch Kochen von 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5) mit Eisessig und etwas Salzsäure (P., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (P., W.), 172—173° (E., ST.). Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig (P., W.), leicht löslich in Chloroform (E., ST.). — Addiert in Chloroform 1 Mol. Brom (R., *G.* **19**, 54). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 3-Oxy-cumarin (s. o.) (E., ST.).

2-Oxo-3-phenylhydrazono-chroman $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4{<}\substack{CH_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\O\text{---}CO}$. *B.* Aus 3-Oxy-cumarin (s. o.) und Phenylhydrazinhydrochlorid in Sodalösung (ERLENMEYER, STADLIN, *A.* **337**, 292). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 173—174°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform.

3.4-Dibrom-2-oxo-3-benzamino-chroman, 3-Benzamino-cumarin-dibromid $C_{16}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_4{<}\substack{CHBr\cdot CBr\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\O\text{---}CO}$. *B.* Aus 3-Benzamino-cumarin (s. o.) und Brom in Chloroform (REBUFFAT, *G.* **19**, 54). — Karmoisinrote Krystallflocken. Sehr unbeständig.

---

[1]) Zufolge einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von CHAKRAVARTI, SAHA, *Quarterly Journ. Indian Chem. Soc.* **4**, 141; *C.* **1927** II, 1689 ist die zweite Formel zu bevorzugen.

2. ***2.4-Dioxo-chroman*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-[1.2-chromen], 4-Oxy-cumarin*** $C_9H_6O_3$, Formel I bezw. II; von Anschütz, *B.* **36**, 465; *A.* **367**, 169 ***Benzotetronsäure*** genannt.

I. (Benzolring, Positionen 5, 6, 7, 8; CO (4), CH_2 (3), CO (2), O (1)) II. (Benzolring, Positionen 5, 6, 7, 8; C(OH) (4), CH (3), CO (2), O (1))

Die eingezeichnete Bezifferung wird in diesem Handbuch auch für die vom Namen „Benzotetronsäure" abgeleiteten Namen gebraucht; vgl. dazu Freund, Fleischer, *A.* **409** [1915], 270. — *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 10 g Benzotetronsäure-[carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 2620) mit 8 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser unter Rückfluß (Anschütz, *B.* **36**, 464; *A.* **367**, 196). Beim Erwärmen von Benzotetronsäure-[carbonsäure-(3)-äthylester] mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 102097; *C.* **1899** I, 1261). Beim Kochen von Benzotetronsäureäthyläther-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2624), 3-Cyan-benzotetronsäure (Syst. No. 2620) oder 3-Acetyl-benzotetronsäure (S. 569) mit wäßr. Kalilauge (A., *A.* **367**, 196). — Nadeln (aus Wasser). F: 206° (A., *B.* **36**, 464; *A.* **367**, 196; A. G. f. A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; löslich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung (A., *A.* **367**, 196, 197). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung (A., *A.* **367**, 197). — Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge in Essigsäure und Salicylsäure (A., *A.* **367**, 197). Liefert in wäßr. Suspension mit Natriumnitrit 3-Oximino-benzotetronsäure (S. 567) (A., *A.* **367**, 210). Beim Kochen einer Lösung von Benzotetronsäure in Chloroform mit Phosphorpentachlorid bildet sich Benzotetronsäurechlorid (S. 331) (A., *A.* **367**, 200). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Äthyljodid entsteht Benzotetronsäureäthyläther (Syst. No. 2511) (A., *A.* **367**, 198). Liefert in wäßr. Suspension mit Formaldehyd 3.3'-Methylen-bis-benzotetronsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):C\cdot CH_2\cdot C:(HO)C}{O\text{———}CO\quad OC\text{———}O}>C_6H_4$ (Syst. No. 2797), mit Acetaldehyd 3.3'-Äthyliden-bis-benzotetronsäure (Syst. No. 2797) (A., *A.* **367**, 212, 213). Beim Erhitzen von Benzotetronsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht O-Acetyl-benzotetronsäure (Syst. No. 2511) (A., *A.* **367**, 199). Beim Erhitzen mit Anilin erhält man das Anil der Benzotetronsäure (s. u.) (A., *A.* **367**, 204). Benzotetronsäure liefert mit Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen in alkoh. Lösung 2 Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 120° bezw. 186° (S. 489) (A., *A.* **367**, 207, 208). Gibt mit Piperidin das Piperidid (Syst. No. 3038) (A., *A.* **367**, 206). — $AgC_9H_5O_3$. Weißer Niederschlag (A., *A.* **367**, 197).

Benzotetronsäure-Derivate, die sich nur von der Enolform $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):CH}{O\text{———}CO}$ ableiten lassen, s. Syst. No. 2511.

Benzotetronsäurechlorid und **Benzotetronsäurebromid** s. S. 331 bezw. 332.

2-Oxo-4-phenylimino-chroman bezw. **2-Oxo-4-anilino-[1.2-chromen], 4-Anilino-cumarin** $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{O\text{————}CO}$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5):CH}{O\text{————}CO}$, **Anil** bezw. **Anilid der Benzotetronsäure**. *B.* Beim Erhitzen von Benzotetronsäure (s. o.) oder Benzotetronsäurebromid (S. 332) mit Anilin (Anschütz, *A.* **367**, 204). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 259—260°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme, sehr wenig löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Benzotetronsäure.

2-Oxo-4-o-tolylimino-chroman bezw. **2-Oxo-4-o-toluidino-[1.2-chromen], 4-o-Toluidino-cumarin** $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2}{O\text{————}CO}$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH}{O\text{————}CO}$, **o-Tolylimid** bezw. **o-Toluidid der Benzotetronsäure**. *B.* Beim Kochen von Benzotetronsäure mit überschüssigem o-Toluidin (Anschütz, *A.* **367**, 205). Beim Kochen von Benzotetronsäurebromid (S. 332) mit o-Toluidin in Alkohol (A.). — Hellgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 214—216°.

Phenylhydrazin-Derivate der Benzotetronsäure $C_{15}H_{12}O_2N_2$.

a) Farblose Verbindung $C_{15}H_{12}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 201° [von Anschütz (*A.* **367**, 208) als 2-Oxo-4-phenylhydrazino-[1.2-chromen](?), 4-Phenylhydrazino-cumarin (?), Benzotetronsäure-phenylhydrazid (?) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5):CH}{O\text{————}CO}$ (?) formuliert]. *B.* Entsteht neben dem roten Isomeren vom Schmelzpunkt 186° (S. 489) beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzotetronsäurebromid (S. 332) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (Anschütz, *A.* **367**, 207). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. Unlöslich in Chloroform, löslich in viel heißem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge. Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht verändert.

b) **Gelbrote Verbindung** $C_{15}H_{12}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 120° [von ANSCHÜTZ (*A.* **367**, 210) als **2-Oxo-4-phenylhydrazono-chroman(?)** $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$ (?) formuliert]. *B.* Neben dem roten Isomeren vom Schmelzpunkt 186° beim Erhitzen von Benzotetronsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin im Ölbad auf 120°, beim 8-stdg. Kochen von Benzotetronsäure mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in alkoh. Lösung oder beim 8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzotetronsäurebromid (S. 332) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in benzolischer Lösung auf dem Wasserbad (A., *A.* **367**, 207, 208). — Gelbrote Kryställchen (aus Benzol), die an der Luft rotbraun werden. Schmilzt unscharf bei etwa 120°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

c) **Rote Verbindung** $C_{15}H_{12}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 186° [von ANSCHÜTZ (*A.* **367**, 209) als **2-Oxo-4-benzolazo-chroman(?)** $C_6H_4<\begin{matrix}CH(N:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$ (?) formuliert]. *B.* s. o. unter b). Neben dem farblosen Isomeren vom Schmelzpunkt 201° bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzotetronsäurebromid (S. 332) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (A., *A.* **367**, 207). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge. — Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure nicht verändert.

6.8-Dichlor-2.4-dioxo-chroman bezw. **6.8-Dichlor-4-oxy-2-oxo-[1.2-chromen], 6.8-Dichlor-4-oxy-cumarin** $C_9H_4O_3Cl_2$, Formel I bezw. II, **6.8-Dichlor-benzotetronsäure.**

I. (Cl-Benzolring mit CO·CH₂, O·CO; Cl) II. (Cl-Benzolring mit C(OH):CH, O·CO; Cl)

B. Beim Kochen von 6.8-Dichlor-benzotetronsäure-[carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 2620) mit alkoh. Kalilauge (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 102097; *C.* **1899** I, 1261; ANSCHÜTZ, *B.* **36**, 464; *A.* **368**, 27). — Nadeln (aus Eisessig). F: 275° (A. G. f. A.), 284—285° (Zers.) (A., *A.* **368**, 28). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Benzol und kaltem Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer; leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung (A., *A.* **368**, 28). — Beim Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Äthyljodid entsteht 6.8-Dichlor-benzotetronsäure-äthyläther (Syst. No. 2511) (A., *A.* **368**, 29). — $AgC_9H_3O_3Cl_2$. Sehr wenig löslich in Wasser (A., *A.* **368**, 28).

6.8-Dibrom-2.4-dioxo-chroman bezw. **6.8-Dibrom-4-oxy-2-oxo-[1.2-chromen], 6.8-Dibrom-4-oxy-cumarin** $C_9H_4O_3Br_2$, Formel III bezw. IV, **6.8-Dibrom-benzotetronsäure.**

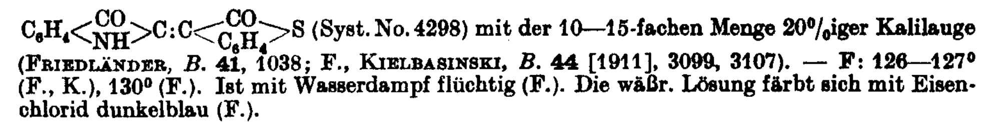
III. (Br-Benzolring mit CO·CH₂, O·CO; Br) IV. (Br-Benzolring mit C(OH):CH, O·CO; Br)

B. Beim Kochen von 6.8-Dibrom-benzotetronsäure-[carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 2620) mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge (ANSCHÜTZ, *A.* **368**, 33). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 268—269°. Schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol; löslich in Sodalösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung. — Beim Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Äthyljodid im Einschlußrohr auf 110—120° entsteht 6.8-Dibrom-benzotetronsäure-äthyläther (Syst. No. 2511). — $AgC_9H_3O_3Br_2$.

3. ***1.3-Dioxo-isochroman, Homophthalsäureanhydrid*** $C_9H_6O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO-O\end{matrix}$. *B.* Aus Homophthalsäure (Bd. IX, S. 857) beim Schmelzen oder besser beim Behandeln mit Acetylchlorid (W. WISLICENUS, *A.* **233**, 108; vgl. GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 375). — Prismen (aus Benzol). F: 140,5—141° (WI.). Sublimierbar (WI.). Zersetzt sich beim Destillieren (WI.). Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther (WI.). — Geht beim Kochen mit Wasser in Homophthalsäure über (WI.). Liefert beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid Desoxybenzoin-carbonsäure-(2') (GR., TR.). Gibt in Alkohol-Chloroform in Gegenwart von Kaliumacetat mit Benzoldiazoniumchlorid 1.3-Dioxo-4-phenylhydrazono-isochroman (S. 568) (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3259).

4. ***2.3¹-Dioxo-3-methyl-cumaran*** $C_9H_6O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CHO)\\ O\end{matrix}>CO$ (systematische Stammverbindung des 2.3¹-Dioxo-3-methyl-thionaphthendihydrids).

2.3¹-Dioxo-3-methyl-thionaphthendihydrid, 2-Oxo-3-formyl-thionaphthendihydrid bezw. **2-Oxy-3¹-oxo-3-methyl-thionaphthen, 2-Oxy-3-formyl-thionaphthen, 2-Oxy-thionaphthen-aldehyd-(3)** $C_9H_6O_2S = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CHO)\\ S\end{matrix}>CO$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(CHO)\\ S\end{matrix}\gg C\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von [Thionaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo



$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C_6H_4}>S$ (Syst. No. 4298) mit der 10—15-fachen Menge 20%iger Kalilauge (FRIEDLÄNDER, *B.* **41**, 1038; F., KIELBASINSKI, *B.* **44** [1911], 3099, 3107). — F: 126—127° (F., K.), 130° (F.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelblau (F.).

5. ***2.3-Dioxo-5-methyl-cumaran, 5-Methyl-cumarandion*** $C_9H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 6-Oxy-3-methyl-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 957) mit überschüssigem Phosphorpentoxyd in Benzin (FRIES, *B.* **42**, 236). — Goldgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 149°.

2-Oximino-5-methyl-cumaranon $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 5-Methyl-cumaranon (S. 123) in Eisessig (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4281). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 187°. Ziemlich schwer löslich in Benzin und Benzol, leichter in Eisessig und Alkohol; löslich in Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf ca. 60° 6-Oxy-3-methylbenzoylameisensäure (Bd. X, S. 957).

2.3-Dioxo-5-methyl-thionaphthendihydrid, 5-Methyl-thionaphthenchinon $C_9H_6O_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.2-Dibrom-3-oxo-5-methyl-thionaphthendihydrid (S. 317) mit 30%iger Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212782; *C.* **1909** II, 767). Man reduziert 3-Oxo-2-oximino-5-methyl-thionaphthendihydrid (s. u.) mit Eisenfeile in siedender Salzsäure zur entsprechenden Aminoverbindung und oxydiert diese mit Eisenchlorid (B. A. S. F., D. R. P. 213458; *C.* **1909** II, 1393). Beim Verreiben von 3-Oxo-2-[4-dimethylamino-phenylimino]-5-methyl-thionaphthendihydrid (s. u.) mit 15%iger Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 214781; *C.* **1909** II, 1603). — Braune Tafeln (aus Alkohol). F: 143—144°. In Chloroform und Ligroin sehr leicht löslich, schwer in Petroläther.

3-Oxo-2-[4-dimethylamino-phenylimino]-5-methyl-thionaphthendihydrid $C_{17}H_{16}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxo-5-methyl-thionaphthendihydrid (S. 124) und p-Nitroso-dimethylanilin in alkoh. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Sodalösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 214781; *C.* **1909** II, 1603). — F: 200°. — Gibt mit 15%iger Salzsäure 5-Methyl-thionaphthenchinon (s. o.).

3-Oxo-2-oximino-5-methyl-thionaphthendihydrid $C_9H_7O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Oxo-5-methyl-thionaphthendihydrid (S. 124) in 10%iger Natronlauge mit Natriumnitrit und Eingießen der Lösung in überschüssige 25%ige Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 213458; *C.* **1909** II, 1393). — F: 185°.

6. ***2.3-Dioxo-6-methyl-cumaran, 6-Methyl-cumarandion*** $C_9H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 958) mit überschüssigem Phosphorpentoxyd in Benzinlösung (FRIES, *B.* **42**, 236). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 112°. Löslich in Benzol, Benzin und Petroläther. — Spaltet sich langsam beim Behandeln mit Wasser, schneller unter dem Einfluß von Alkalien und Säuren unter Bildung von 2-Oxy-4-methylbenzoylameisensäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe unter Bildung von 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure; bei längerem Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure entweicht Kohlenoxyd unter Bildung von m-Kresotinsäure (Bd. X, S. 233). Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu 3-Oxy-2-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-chinoxalin (Syst. No. 3635). Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure die Indophenin-Reaktion, wobei zuerst Grünfärbung der Lösung eintritt, die beim Stehen in Tiefblau übergeht; mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid erfolgt sofort Blaufärbung.

2-Oximino-6-methyl-cumaranon $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 6-Methyl-cumaranon (S. 124) in Eisessig mit Natriumnitrit (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4283). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 185° (Zers.). — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf ca. 60° entsteht 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 958).

7. ***3.1¹-Dioxo-1-methyl-phthalan, 3-Formyl-phthalid*** bezw. ***1¹-Oxy-3-oxo-1-methylen-phthalan, 3-Oxymethylen-phthalid*** $C_9H_6O_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(CHO)}>O$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH\cdot OH)}>O$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Acetophenoncarbonsäure-(2) (Bd. X, S. 690) mit 1 Tl. Brom in 20 Tln. Eisessig im verkorkten Rohr auf

100°, dampft die entfärbte Lösung ein, nimmt den Rückstand mit warmem Alkohol auf, filtriert nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen 3-Brommethylen-phthalid (S. 334) ab und versetzt das Filtrat mit Wasser; kocht man das sich hierbei in geringer Menge ausscheidende Öl mit Wasser, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr stechend riechen, so scheidet sich nach dem Erkalten 3-Oxymethylen-phthalid ab (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1010, 1012; GABRIEL, *B.* **17**, 2526; *B.* **40**, 74). Beim Kochen von ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 693) mit Wasser (G., *B.* **40**, 74). Durch Einw. von methylalkoholischer Natronlauge auf ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2)-methylester (Bd. X, S. 693) (G., *B.* **40**, 4227). Beim Kochen von 3-Brom-3-brommethyl-phthalid (S. 318) mit Wasser (G., *B.* **17**, 2524). — Nadeln. F: 147—148° (G., *B.* **40**, 74). — Die gelbe Lösung in Alkalien reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte; die Lösung in alkoh. Kalilauge ist rot (G., *B.* **40**, 74). Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf 50—60° entsteht Bis-[phthalidyliden-methyl]-äther $\left(OC{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4\\O\end{smallmatrix}{>}C:CH\right)_2O$ (Syst. No. 2511) (G., *B.* **40**, 74). Mit Brom in Chloroform entsteht 3-Brom-3-formyl-phthalid (S. 492) (G., *B.* **40**, 76). Beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig erhält man 3-Oximinomethyl-phthalid (s. u.) (G., *B.* **40**, 76). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in sehr verdünnter essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade entsteht das Azin des 3-Formyl-phthalids (S. 492) (G., *B.* **40**, 77). Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung von 3-Oxymethylen-phthalid mit Chlorwasserstoff erhält man 3-Methoxymethylen-phthalid (Syst. No. 2511) (G., *B.* **40**, 75). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung bildet sich das Phenylhydrazon des 3-Formyl-phthalids (S. 492) (G., *B.* **40**, 77).

3-Oxymethylen-phthalid-Derivate, die sich nur von der Enolform $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\C(:CH\cdot OH)\end{smallmatrix}{>}O$ ableiten lassen, s. Syst. No. 2511.

3 - Iminomethyl - phthalid bezw. **3 - Aminomethylen - phthalid** $C_9H_7O_2N = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CH(CH:NH)\end{smallmatrix}{>}O$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\C(:CH\cdot NH_2)\end{smallmatrix}{>}O$. *B.* Durch Einwirkung von wäßr. Ammoniak auf die methylalkoholische Lösung des ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2)-methylesters (Bd. X, S. 693) (GABRIEL, *B.* **40**, 4228). — Quadratische Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 176—178°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Ammoniak und kaltem Alkali, löslich in heißem Alkali. — Wird durch rauchende Salzsäure zum Teil in eine isomere Aminoverbindung (s. u.) übergeführt, zum Teil in Ammoniak und 3-Oxymethylenphthalid (S. 490) gespalten. Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig entsteht das Oxim des 3-Formyl-phthalids (s. u.).

Verbindung $C_9H_7O_2N$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salzsäure auf das 3-Aminomethylen-phthalid (s. o.) und Auswaschen und Trocknen des entstandenen Hydrochlorids, neben 3-Formyl-phthalid (GABRIEL, *B.* **40**, 4229). Entsteht in geringer Menge, wenn man ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) unter Kühlung in wäßr. Ammoniak löst, die anfangs gelbe, dann himbeerrot gewordene Lösung solange mit verd. Bromwasserstoffsäure versetzt, als noch Trübung erfolgt, im Vakuum bei 50° eindampft, den durch Wasser von Ammoniumbromid befreiten Rückstand in siedendem Methylalkohol löst und die Lösung stark einengt (G.). — Oblonge Täfelchen bezw. schiffförmige Krystalle (aus viel siedendem Alkohol). Sintert bei ca. 200°, schmilzt gegen 207° zu einem rotgelben Schaum. Die Lösung in kaltem Ammoniak gibt mit Silbernitrat eine schwarze Fällung. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure eine Verbindung $(C_9H_5ON)_x$ (Bd. X, S. 693).

3 - Oximinomethyl - phthalid, Oxim des 3 - Formyl - phthalids $C_9H_7O_3N = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CH(CH:N\cdot OH)\end{smallmatrix}{>}O$. *B.* Beim Kochen von 3-Formyl-phthalid (S. 490) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig (GABRIEL, *B.* **40**, 76). Beim Kochen von 3-Aminomethylen-phthalid (s. o.) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig (G., *B.* **40**, 4228). — Nadeln. F: 154—155° (G., *B.* **40**, 4228). Leicht löslich in kalten Alkalien (G., *B.* **40**, 4228).

Acetylderivat $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CO\\CH(CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}{>}O$. *B.* Durch Kochen des Oxims des 3-Formyl-phthalids (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* **40**, 76). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 154—155°. — Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{11}H_9O_4N + (C_2H_3O)_2O$. *B.* Durch Kochen des Oxims des 3-Formyl-phthalids mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (GABRIEL, *B.* **40**, 77). Krystalldrusen (aus siedendem Essigester). F: 210—211°.

3-Phenylhydrazonomethyl-phthalid, Phenylhydrazon des 3-Formyl-phthalids $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}>O$. *B.* Aus 3-Formyl-phthalid und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (GABRIEL, *B.* **40**, 77). — Gelbe Nädelchen. Schmilzt bei 180° zu einem roten Schaum.

Azin des 3-Formyl-phthalids $C_{18}H_{12}O_4N_2 = \left[OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}>CH\cdot CH:N-\right]_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 3-Formyl-phthalid (S. 490) mit Hydrazinhydrat in verd. Essigsäure (GABRIEL, *B.* **40**, 77). — Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 220° dunkel und ist bei 280° noch nicht geschmolzen.

3-Brom-3-formyl-phthalid $C_9H_5O_3Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CBr(CHO)}>O$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3-Formyl-phthalid (S. 490) in Chloroform (GABRIEL, *B.* **40**, 76). — Platten (aus heißem Alkohol). F: 85—86°. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren unter Bromwasserstoffabgabe. FEHLINGsche Lösung wird sofort reduziert. Gibt beim Behandeln mit Barytwasser und Zersetzung des entstandenen Bariumsalzes mit Salzsäure Phthalidcarbonsäure-(3) (Syst. No. 2619).

8. ***1.3-Dioxo-4-methyl-phthalan, [3-Methyl-phthalsäure]-anhydrid*** $C_9H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen der 3-Methyl-phthalsäure (Bd. IX, S. 862) (YOUNG, *B.* **25**, 2106). — Sublimiert in langen Nadeln. F: 109—110° (Y.), 114—115° (JÜRGENS, *B.* **40**, 4413). — Liefert beim Erhitzen mit Glykokoll [3-Methyl-phthalsäure]-imid-N-essigsäure $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3221) (J.).

9. ***1.3-Dioxo-5-methyl-phthalan, [4-Methyl-phthalsäure]-anhydrid*** $C_9H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 4-Methyl-phthalsäure (Bd. IX, S. 862) (v. NIEMENTOWSKI, *M.* **12**, 626). Entsteht auch schon beim Eindampfen einer wäßr. Lösung der Säure (v. N.). — Nadeln. F: 92° (v. N., *M.* **12**, 627; FINDEKLEE, *B.* **38**, 3545). Kp: 295° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (v. N., *M.* **12**, 627). — Beim Erhitzen mit Brenzcatechin und konz. Schwefelsäure auf 165—185° entsteht 6-Methyl-hystazarin (Bd. VIII, S. 474) neben wenig 6 oder 7-Methyl-alizarin (Bd. VIII, S. 474) (v. N., *B.* **33**, 1631). Beim Erhitzen mit Hydrochinon und konz. Schwefelsäure auf 140—160° bildet sich 6-Methyl-chinizarin (Bd. VIII, S. 473) (v. N., *B.* **33**, 1634).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_3$.

1. ***3.5-Dioxo-2-phenyl-furantetrahydrid, β-Oxo-γ-phenyl-butyrolacton*** bezw. ***3-Oxy-5-oxo-2-phenyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-γ-phenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{10}H_8O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CO}{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{==}C\cdot OH}{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5}$, ***γ-Phenyl-tetronsäure.*** *B.* Aus γ-Phenyl-tetronsäure-[α-carbonsäure-äthylester] (Syst. No. 2620) beim Kochen mit Kalilauge (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 65). — Nädelchen (aus Wasser). F: 127,5° bis 128,5°. Zersetzt sich allmählich bei 90—100°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — Liefert mit Natriumnitrit 3.5-Dioxo-4-oximino-2-phenyl-furantetrahydrid (S. 568). — $NH_4C_{10}H_7O_3$. Schuppen (aus Alkohol + Äther). F: 148—149° (Zers.). — $NaC_{10}H_7O_3$. F: 105—110°.

2. ***2.4-Dioxo-3-phenyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-phenyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-phenyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-phenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{10}H_8O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\text{——}CH\cdot C_6H_5}{H_2C\cdot O\cdot CO}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5}{H_2C\cdot O\cdot CO}$, ***α-Phenyl-tetronsäure.*** *B.* Bei der Destillation von α-Brom-α-phenyl-acetessigester (Bd. X, S. 700) mit Wasserdampf, neben Atropasäureäthylester (Bd. IX, S. 610) (DIMROTH, EBLE, *B.* **39**, 3929). — Nadeln (aus heißem Wasser) oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 254°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Phenylessigsäure und Glykolsäure.

3. ***2.5-Dioxo-3-phenyl-furantetrahydrid, Phenylbernsteinsäure-anhydrid*** $C_{10}H_8O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Aus Phenylbernsteinsäure (Bd. IX, S. 865)

beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (SPIEGEL, *A.* **219**, 31; ALEXANDER, *A.* **258**, 75) oder bei der Destillation im Vakuum (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 349; WEGSCHEIDER, HECHT, *M.* **24**, 418), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (SP., *A.* **219**, 31) oder mit Acetylchlorid (AL., *A.* **258**, 75; HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1365; ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 128). — Nadeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **24**, 420; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 629). F: 53° (W., HE.), 53—54° (AL.). Siedet unter 22 mm Druck fast unzersetzt bei 204—206° (B., K.); Kp_{12}: 191—192° (AN., *A.* **354**, 128). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer in kaltem Wasser (AL.). — Wird beim Stehen an feuchter Luft allmählich (DEHN, THORPE, *Soc.* **89**, 1884), durch siedendes Wasser sofort (AL.) wieder in Phenylbernsteinsäure übergeführt. Gibt bei Behandlung mit Methylalkohol ein Gemisch von ca. 25% des bei 102° und 75% des bei 92° schmelzenden Monomethylesters der Phenylbernsteinsäure (AN., *A.* **354**, 130; vgl. W., HE., *M.* **24**, 426). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die äther. Lösung des Phenylbernsteinsäure-anhydrids entsteht als Hauptprodukt Phenylbernsteinsäure-monoamid vom Schmelzpunkt 145° (Bd. IX, S. 867) neben dem Monoamid vom Schmelzpunkt 158° (AN., *A.* **354**, 132; AN., WALTER, *A.* **361**, 77). Phenylbernsteinsäure-anhydrid liefert mit Anilin in Chloroform (AN., *A.* **354**, 136) oder Benzol (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1367) Phenylbernsteinsäure-monoanilid vom Schmelzpunkt 170° (Bd. XII, S. 314).

4. ***Lacton der 2-[β-Oxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_8O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CO\cdot O\\ CH_2—CH_2\end{matrix}$.

Eine Verbindung $C_{12}H_9O_6NCl_2$, der vielleicht die Konstitution $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CO\cdot O\\ CHCl—CCl\cdot NO(OH)\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ zukommt, s. Bd. X, S. 704.

5. ***2.4-Dioxo-6-methyl-chroman*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-6-methyl-[1.2-chromen], 4-Oxy-6-methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_3$, Formel I bezw. II, ***6-Methyl-benzotetronsäure.*** *B.* Aus 10 g 6-Methyl-benzotetronsäure-[carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 2620) bei mehrstündigem Kochen mit 5 g Ätzkali und 20 g Wasser (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 251).

I. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO—CH_2\\ O—CO\end{matrix}$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(OH)=CH\\ O—CO\end{matrix}$ III. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(O\cdot C_2H_5)=CH\\ O—CO\end{matrix}$

— Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich bei 238°, schmilzt gegen 241° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion. Löslich in Sodalösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd. — Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Äthyljodid im Druckrohr entsteht 6-Methyl-benzotetronsäure-äthyläther (Syst. No. 2511). — $AgC_{10}H_7O_3$. Weißes, am Licht grau werdendes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

6-Methyl-benzotetronsäure-äthyläther $C_{12}H_{12}O_3$, Formel III s. Syst. No. 2511.

6. ***2.4-Dioxo-7-methyl-chroman*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-7-methyl-[1.2-chromen], 4-Oxy-7-methyl-cumarin*** $C_{10}H_8O_3$, Formel IV bezw. V, ***7-Methyl-benzotetronsäure.*** *B.* Aus 10 g 7-Methyl-benzotetronsäure-[carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 2620) durch 8-stdg. Erhitzen mit 5 g Ätzkali und 50 g Wasser (AN-SCHÜTZ, *A.* **367**, 236).

IV. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO—CH_2\\ O—CO\end{matrix}$ V. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(OH)=CH\\ O—CO\end{matrix}$

— Nadeln (aus Eisessig). F: 217°. — Die Einw. von Phosphorpentabromid führt zu 7-Methyl-benzotetronsäurebromid (S. 338). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Alkyljodiden erhält man 7-Methyl-benzotetronsäure-alkyläther (Syst. No. 2511). Beim Kochen der 7-Methyl-benzotetronsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht O-Acetyl-7-methyl-benzotetronsäure (Syst. No. 2511). Kondensiert sich mit Formaldehyd zu 3.3'-Methylen-bis-[7-methyl-benzotetronsäure] $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\\ O—CO\quad OC—O\end{matrix}>C_6H_3\cdot CH_3$ (Syst. No. 2797). Analog reagieren Acetaldehyd und Benzaldehyd. — $AgC_{10}H_7O_3$. Weißes Pulver; wird am Licht grau.

7-Methyl-benzotetronsäure-alkyläther und **O-Acetyl-7-methyl-benzotetronsäure** s. Syst. No. 2511.

7-Methyl-benzotetronsäurebromid $C_{10}H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel, s. S. 338.

$CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CBr=CH\\ O—CO\end{matrix}$

2-Oxo-4-äthylimino-7-methyl-chroman bezw. **2-Oxo-4-äthylamino-7-methyl-[1.2-chromen], 4-Äthylamino-7-methyl-cumarin** $C_{12}H_{13}O_2N$ =

$CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NH\cdot C_2H_5):CH\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$, **Äthylimid bezw. Äthylamid der 7-Methyl-benzotetronsäure.** *B.* Aus 7-Methyl-benzotetronsäure oder 7-Methyl-benzotetronsäurebromid (S. 338) beim Erhitzen in wenig Alkohol mit 33%iger Äthylaminlösung im Druckrohr auf 150—160° (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 241). — Blättrige Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 174°. Löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Essigester und Methylalkohol.

2-Oxo-4-phenylimino-7-methyl-chroman bezw. 2-Oxo-4-anilino-7-methyl-[1.2-chromen], 4-Anilino-7-methyl-cumarin $C_{16}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_5):CH\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$, **Anil bezw. Anilid der 7-Methyl-benzotetronsäure.** *B.* Aus 7-Methyl-benzotetronsäure oder 7-Methyl-benzotetronsäurebromid (S. 338) beim Erhitzen mit Anilin auf 180—184° (A., *A.* **367**, 242). — Grünlich schimmernde Kryställchen (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff.

2-Oxo-4-p-tolylimino-7-methyl-chroman bezw. 2-Oxo-4-p-toluidino-7-methyl-[1.2-chromen], 4-p-Toluidino-7-methyl-cumarin $C_{17}H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$, **p-Tolylimid bezw. p-Toluidid der 7-Methyl-benzotetronsäure.** *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-benzotetronsäure oder 7-Methyl-benzotetronsäurebromid (S. 338) mit p-Toluidin (A., *A.* **367**, 243). — Krystalle (aus Alkohol). F: 252°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

7. ***3.4-Dioxo-1-methyl-isochroman, Lacton der 2-[α-Oxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}CO\\ CH(CH_3)\cdot O\end{matrix}$.

3.4-Dioxo-1-chlornitromethyl-isochroman, Lacton der 2-[β-Chlor-β-nitro-α-oxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_6O_5NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{————}CO\\ CH(CHCl\cdot NO_2)\cdot O\end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen einer kalt gehaltenen 10%igen Sodalösung mit 2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 704) (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 282). — Nadeln (aus Benzol). F: 139°. Schwer löslich in Äther, ziemlich in Alkohol und Eisessig. — Chromsäure erzeugt 3-Chlornitromethyl-phthalid (S. 319). Mit Chlorkalk entsteht 3-Dichlornitromethyl-phthalid (S. 319). Salpetersäure oxydiert zu Phthalsäure.

8. ***1.3-Dioxo-4.6-dimethyl-phthalan, [3.5-Dimethyl-phthalsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dimethyl-phthalsäure (Bd. IX, S. 876) (NOYES, *Am.* **20**, 810). — F: 116°.

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben und CH_3 links unten, $-CO>O$ / $-CO$)

9. ***1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-phthalan, [3.6-Dimethyl-phthalsäure]-anhydrid*** $C_{10}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Hyposantonin oder Isohyposantonin (S. 346), gelöst in verd. Natronlauge, mit allmählich zugesetzter wäßr. Permanganatlösung, säuert das eingedampfte Filtrat mit Schwefelsäure an und destilliert mit Wasserdampf (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 44). Beim Erhitzen der 3.6-Dimethyl-phthalsäure (Bd. IX, S. 876) über ihren Schmelzpunkt (GU., GR.-CR., *G.* **22** I, 47). — Pyramiden (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (BUCCA, *G.* **22** I, 46; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 759). F: 143,5°; sublimierbar; sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in absol. Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser (GU., GR.-CR.).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben und CH_3 unten, $-CO>O$ / $-CO$)

4. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-3-phenyl-pyrantetrahydrid, [α-Phenyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_{10}O_3 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5\\ OC\text{—}O\text{—}CO\end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von α-Phenyl-glutarsäure (Bd. IX, S. 877) im Vakuum (FICHTER, MERCKENS, *B.* **34**, 4176). — Nädelchen (aus Äther). F: 95°. Kp_{13}: 218—230°.

2. ***2.6-Dioxo-4-phenyl-pyrantetrahydrid, [β-Phenyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \\ OC——O——CO \end{matrix}$. *B.* Aus β-Phenyl-glutarsäure (Bd. IX, S. 878) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erhitzen mit Acetylchlorid (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**, 513) oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, HERRMANN, *A.* **320**, 85; *C.* **1899** I, 730). — Krystalle (aus Benzol). F: 105° (A., B.; V., H.). Kp_{15}: 217° bis 219° (V., H.). Löslich in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther (A., B.). — Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{20}O_6$ (s. u.) (A., B.). Gibt mit Anilin in Benzollösung β-Phenylglutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 314) (A., B.; V., H.).

Verbindung $C_{22}H_{20}O_6$ (vielleicht $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \\ OC——O——C:C(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$). *B.* Aus [β-Phenyl-glutarsäure]-anhydrid durch kurzes Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Eingießen der Lösung in Wasser (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**, 514). — Krystalle. F: 153°. — $Ag_2C_{22}H_{18}O_6$.

[β-(2-Nitro-phenyl)-glutarsäure]-anhydrid $C_{11}H_9O_5N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2 \\ OC——O——CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) mit Essigsäureanhydrid (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **36**, 2673). — Nadeln (aus Benzol). F: 130—131°. — Beim Kochen mit Natronlauge wird β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure zurückgebildet. Liefert mit verd. Ammoniak das bei 156° schmelzende (nicht näher beschriebene) Monoamid, mit Anilin in Benzol das bei 139° schmelzende (nicht näher beschriebene) Monoanilid der β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure.

[β-(3-Nitro-phenyl)-glutarsäure]-anhydrid $C_{11}H_9O_5N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2 \\ OC——O——CO \end{matrix}$. *B.* Aus β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (AVERY, GERE, *Am.* **28**, 53). — Krystalle. F: 170,5°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther; löslich in (verd.?) Alkohol unter Rückverwandlung in β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure. Wird von Wasser nur schwierig angegriffen. Liefert mit Anilin in Benzollösung β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 314).

[β-(4-Nitro-phenyl)-glutarsäure]-anhydrid $C_{11}H_9O_5N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2 \\ OC——O——CO \end{matrix}$. *B.* Aus β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AVERY, BEANS, *Am.* **28**, 57). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigester). F: 122,5°. Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Benzol; löslich in heißem verdünntem Alkohol unter Rückbildung von β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure. Wird von Wasser nur schwierig angegriffen. Gibt mit absol. Methylalkohol und Chlorwasserstoff β-[4-Nitrophenyl]-glutarsäure-dimethylester. Liefert mit Anilin in heißer Benzollösung β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 314).

3. ***2.4-Dioxo-3-benzyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-benzyl-butyrolacton*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-3-benzyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-benzyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{11}H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} OC——CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C═══C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$, ***α-Benzyl-tetronsäure*** („Phenyltetrinsäure"). *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) bromiertem α-Benzyl-acetessigsäureester auf 100° (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* **21**, 2609). — Schwer löslich in heißem Wasser. — Wird von konz. Salzsäure bei 170° kaum angegriffen. Gibt mit Benzoylchlorid in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung O-Benzoyl-α-benzyl-tetronsäure (Syst. No. 2511).

O-Benzoyl-α-benzyl-tetronsäure $C_{18}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C═══C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ s. Syst. No. 2511.

4. ***2.5-Dioxo-3-benzyl-furantetrahydrid, Benzylbernsteinsäureanhydrid*** $C_{11}H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C——CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Destillieren von Benzylbernsteinsäure (Bd. IX, S. 877) (FITTIG, RÖDERS, *A.* **256**, 90, 96). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

5. ***3.5-Dioxo-2-methyl-4-phenyl-furantetrahydrid, β-Oxo-γ-methyl-α-phenyl-butyrolacton*** bezw. ***3-Oxy-5-oxo-2-methyl-4-phenyl-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton*** $C_{11}H_{10}O_3$ =

$\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC — CO \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}C\cdot OH \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$, ***γ-Methyl-α-phenyl-tetronsäure.*** *B.* Man trägt 16 g Brom langsam in eine Lösung von 22 g Phenyl-propionyl-essigsäure-äthylester (Bd. X, S. 709) in 50 g Chloroform ein, schüttelt nach 24 Stdn. den entstandenen Bromwasserstoff mit Wasser aus, destilliert das Chloroform ab und kocht den hinterbleibenden öligen Phenyl-[α-brom-propionyl]-essigester 30 Stdn. mit Wasser (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2255). — Krystallkrusten (aus verd. Alkohol). F: 178°. Löslich in Alkohol, viel siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Eisenchlorid färbt konzentrierte alkoholische Lösungen tief indigoblau, verdünnte dagegen grün; durch Natriumacetat werden beide Färbungen in Dunkelbraunrot umgewandelt. — Wird durch 30-stdg. Kochen mit Barytwasser zu Phenylessigsäure und Milchsäure aufgespalten. Liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin O-Benzoyl-γ-methyl-α-phenyl-tetronsäure (Syst. No. 2511).

O-Benzoyl-γ-methyl-α-phenyl-tetronsäure $C_{18}H_{14}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ s. Syst. No. 2511.

6. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_{10}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC — CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 192—193° (Bd. IX, S. 880) über ihren Schmelzpunkt (ZELINSKY, BUCHSTAB, *B.* **24**, 1879; RUHEMANN, *Soc.* **81**, 1216). — Öl. Kp: 310° bis 320° (Z., B.); Kp_{10}: 184° (R.). — Geht beim Stehen an feuchter Luft ausschließlich in die α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 170—171° über; beim Erwärmen mit Wasser entsteht ein Gemisch der beiden stereoisomeren α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäuren (Z., B.).

7. ***1.3-Dioxo-4.4-dimethyl-isochroman, [α.α-Dimethyl-homophthalsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot CO \\ CO — O \end{matrix}$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von N.α.α-Trimethyl-homophthalimid $C_6H_4{<}\begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot CO \\ CO — N\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3221) mit 10 Tln. rauchender Salzsäure auf 230—240° (GABRIEL, *B.* **19**, 2366) oder besser von α.α-Dimethyl-homophthalimid mit 4 Tln. rauchender Salzsäure auf 210—220° (G., *B.* **20**, 1199). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82,5—83° (G., *B.* **19**, 2366). Kp_{759}: 311—312° (G., *B.* **20**, 1200). — Löst sich langsam in Alkalien, dabei in α.α-Dimethyl-homophthalsäure (Bd. IX, S. 883) übergehend (G., *B.* **19**, 2366). Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk unter Bildung von Isopropylbenzol (G., *B.* **20**, 1201).

8. ***3.1²-Dioxo-1-propyl-phthalan, 3-Acetonyl-phthalid, [Phthalidyl-(3)]-aceton*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix} CO \\ CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3) \end{matrix}{>}O$. *B.* Man läßt die Lösung von 10 g Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und 9 g Aceton in 900 g Wasser mit 40 ccm 10%iger Natronlauge 1—2 Tage bei 40—60° stehen, säuert an und äthert die filtrierte Lösung aus oder dampft sie ein (HAMBURGER, *M.* **19**, 428). — Farblose Platten (aus Wasser). F: 67—68°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, weniger leicht löslich in Chloroform und Petroläther (H., *M.* **19**, 428, 429). — Verbraucht 1 Äquivalent Alkali unter langsamer Neutralisation (wahrscheinlich Übergang in Benzalaceton-o-carbonsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$) (FULDA, *M.* **20**, 702). Läßt man 3-Acetonyl-phthalid mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge in alkoh. Lösung 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und säuert dann die Lösung mit Salzsäure an, so scheidet sich das Oxim der Benzalaceton-o-carbonsäure (Bd. X, S. 733) aus (H., *M.* **19**, 432; F., *M.* **20**, 713).

Oxim $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}\begin{matrix} CO \\ CH[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3] \end{matrix}{>}O$. *B.* Aus dem Oxim der Benzalaceton-o-carbonsäure (Bd. X, S. 733) beim Lösen in siedendem Wasser oder bei längerem Erhitzen für sich auf 100° (H., *M.* **19**, 433, 434; F., *M.* **20**, 713). — Krystalle (aus Wasser). F: 59—61°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Eisessig und heißem Wasser (H.). Unlöslich in Natriumdicarbonatlösung; verbraucht 1 Äquivalent Alkali unter sehr langsamer Neutralisation (F.).

Oximacetat $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH[CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3]}\rangle O$. *B.* Sowohl aus dem Oxim der Benzalaceton-o-carbonsäure als auch aus dem Oxim des 3-Acetonyl-phthalids durch Einw. von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff (H., *M.* **19**, 436; vgl. F., *M.* **20**, 715). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 99—101° (H.).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-4-benzyl-pyrantetrahydrid, [β-Benzyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{12}H_{12}O_3 = \frac{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{OC\text{———}O\text{———}CO}$. *B.* Bei 3-stdg. Erwärmen von β-Benzyl-glutarsäure (Bd. IX, S. 885) mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (Vorländer, Strunck, *A.* **345**, 242). — Prismatische Krystalle. F: 85°. — Beim Kochen mit Sodalösung findet Rückverwandlung in β-Benzyl-glutarsäure statt. Mit α-Naphthylamin entsteht das bei 154° schmelzende, nicht näher untersuchte β-Benzyl-glutarsäure-mono-α-naphthylamid.

2. ***2.6-Dioxo-4-p-tolyl-pyrantetrahydrid, [β-p-Tolyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{12}H_{12}O_3 = \frac{H_2C\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2}{OC\text{———}O\text{———}CO}$. *B.* Aus β-p-Tolyl-glutarsäure (Bd. IX, S. 887) beim Erhitzen mit Acetylchlorid (Avery, Parmelee, *Am.* **28**, 51). — Krystalle. F: 153°. — Gibt mit Anilin in Benzollösung β-p-Tolyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 315).

[β-(3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl)-glutarsäure]-anhydrid $C_{12}H_{10}O_7N_2 = \frac{H_2C\cdot CH[C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3]\cdot CH_2}{OC\text{———}O\text{———}CO}$. *B.* Aus β-[3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 887) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Avery, Upson, *Am. Soc.* **30**, 1426). — Farblose Platten (aus Eisessig). F: 230—231°. Unlöslich in Chloroform, Äther, Alkohol, Benzol, Essigester, löslich in Aceton. — Liefert bei Einw. von Anilin in Aceton β-[3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 315).

3. ***2.6-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-pyrantetrahydrid, [α-Methyl-β-phenyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{12}H_{12}O_3 = \frac{H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}{OC\text{——}O\text{——}CO}$. *B.* Aus Essigsäure-[α-methyl-β-phenyl-glutarsäure]-anhydrid (Bd. IX, S. 886) durch Destillation (Carter, Lawrence, *P. Ch. S. No.* 227; *Chem. N.* **82**, 253). — F: 74°.

4. ***2-[α.β-Dioxo-β-phenyl-äthyl]-furantetrahydrid, Phenyl-[tetrahydro-α-furyl]-diketon*** $C_{12}H_{12}O_3 = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{H_2C\cdot O\cdot CH\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5}$.

Phenyl-[2.3.4.5-tetrabrom-tetrahydrofuryl-(2)]-diketon, Benzfuriltetrabromid $C_{12}H_8O_3Br_4 = \frac{BrHC\text{——}CHBr}{BrHC\cdot O\cdot CBr\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Eintragen von trocknem Benzfuril (S. 516) in 25 Tle. gut gekühltes Brom (E. Fischer, *A.* **211**, 230). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 126° und schmilzt bei 127—128° unter langsamer Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff, die bei 160° sehr lebhaft wird. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol.

5. ***2.5-Dioxo-3-β-phenäthyl-furantetrahydrid, [(β-Phenäthyl)-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{12}H_{12}O_3 = \frac{H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Aus [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure (Bd. IX, S. 885) beim Kochen mit Acetylchlorid (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 258). — Krystalle (aus Ligroin). F: 56°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

6. ***5-Oxo-2-methyl-4-benzoyl-furantetrahydrid, γ-Methyl-α-benzoyl-butyrolacton, α-Benzoyl-γ-valerolacton*** $C_{12}H_{12}O_3 = \frac{C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{——}CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_3}$.

γ-Chlormethyl-α-benzoyl-butyrolacton, δ-Chlor-α-benzoyl-γ-valerolacton $C_{12}H_{11}O_3Cl = \frac{C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{——}CH_2}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl}$. *B.* Beim Kochen des aus Natrium-benzoyl-essigester (Bd. X, S. 674) und Epichlorhydrin (S. 6) in Alkohol entstehenden Produktes mit Salzsäure (Haller, *Bl.* [3] **21**, 564; *C. r.* **132**, 1459; *Bl.* [3] **31**, 367). — Nadeln. F: 105° bis 106°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther (H., *C. r.* **132**, 1460;

Bl. [3] **31**, 367, 368). — Beim Erhitzen mit Kalilauge tritt gleichzeitig Ketonspaltung und Säurespaltung ein unter Bildung von Kohlendioxyd, Benzoesäure, γ.δ-Dioxy-valeriansäure (Bd. III, S. 400) und γ.δ-Dioxy-valerophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 285) (H., *C. r.* **132**, 1461; *Bl.* [3] **31**, 369).

Phenylhydrazon $C_{18}H_{17}O_2N_2Cl = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot HC - CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Cl \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g γ-Chlormethyl-α-benzoyl-butyrolacton, gelöst in Alkohol, mit 3 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1,7 g Natriumacetat (H., *C. r.* **132**, 1461; *Bl.* [3] **31**, 369). — F: 148—150°.

γ-Brommethyl-α-benzoyl-butyrolacton, δ-Brom-α-benzoyl-γ-valerolacton $C_{12}H_{11}O_3Br = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC - CH_2 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Br \end{matrix}$. *B.* Analog der entsprechenden Chlorverbindung (S. 497) (H., *C. r.* **132**, 1461; *Bl.* [3] **31**, 368). — Nadeln. F: 92—93°.

7. ***1.3-Dioxo-4.4.7-trimethyl-isochroman, Jonegendicarbonsäureanhydrid*** $C_{12}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Jonegendicarbonsäure (Bd. IX, S. 888) beim Schmelzen (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2695). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105°.

$CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot CO \\ CO - O \end{matrix}$

6. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-[γ-phenyl-propyl]-furantetrahydrid, [(γ-Phenyl-propyl)-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{13}H_{14}O_3 = \begin{matrix} H_2C - CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Man reduziert γ-[β-Phenäthyl]-itaconsäure (Bd. IX, S. 909) mit Natriumamalgam in saurer Lösung und läßt die zunächst entstandene Säure (γ-[β-Phenäthyl]-brenzweinsäure) an der Luft bei Sommertemperatur liegen (FICHTER, HIRSCH, *B.* **34**, 2191). — Nadeln. F: 95°.

2. ***2.5-Dioxo-3.3-dimethyl-4-benzyl-furantetrahydrid, [α.α-Dimethyl-α'-benzyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{13}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC - C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Destillation der α.α-Dimethyl-α'-benzyl-bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 169° (Bd. IX, S. 889) (MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1136). — Vierseitige Prismen (aus Äther). F: 111,5°. Kp: 243°.

3. ***1.3-Dioxo-4.4-diäthyl-isochroman, [α.α-Diäthyl-homophthalsäure]-anhydrid*** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_2H_5)_2\cdot CO \\ CO - O \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von α.α-Diäthyl-homophthalimid $C_6H_4<\begin{matrix} C(C_2H_5)\cdot CO \\ CO - NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3221) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 230° (PULVERMACHER, *B.* **20**, 2494). — Blättchen (aus Alkohol). F: 53°. — Beim Glühen mit Natronkalk entsteht γ-Phenyl-pentan (Bd. V, S. 436).

4. ***3.1[2]-Dioxo-1-[1[1]-metho-butyl]-phthalan, Äthyl-{α-[phthalidyl-(3)]-äthyl}-keton*** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CH[CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5] \end{matrix}>O$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) in alkal. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Diäthylketon 6 Tage auf 35° und säuert mit Salzsäure an (MORGENSTERN, *M.* **30**, 691). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 109°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

5. ***1.8-Dioxo-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-oktahydroxanthen*** $C_{13}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Methylen-bis-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 887) mit Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 1802; *A.* **309**, 359). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas in Äther, weniger in kaltem Wasser. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° zum größten Teil wieder in Methylen-bis-dihydroresorcin über. Durch Einw. von alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak entsteht 1.8-Dioxo-acridin-dekahydrid (Syst. No. 3221). Durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Soda erhält man das Dioxim des 10-Oxy-1.8-dioxo-acridin-dekahydrids (Syst. No. 3221).

$\begin{matrix} H_2C\diagup CO \diagdown C \diagup CH_2 \diagdown C \diagup CO \diagdown CH_2 \\ H_2C\diagdown CH_2 \diagup C \diagdown O \diagup C \diagdown CH_2 \diagup CH_2 \end{matrix}$

7. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{18}O_3$.

1. ***4.6-Dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-2-phenyl-pyrantetrahydrid*** $C_{15}H_{18}O_3$ =

```
(CH3)2C·CO·C(CH3)2
   |          |
   OC—O—CH·C6H5
```

. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol und ebullioskopisch in Äther bestimmt (ZELTNER, REFORMATSKI, Ж. 38, 107; Z., *B.* **41**, 593; *J. pr.* [2] **78**, 101). — *B.* Man läßt Magnesium auf α-Brom-isobuttersäure-äthylester (Bd. II, S. 296) in ätherisch-benzolischer Lösung einwirken, fügt Benzaldehyd zu dem Reaktionsprodukt und zersetzt schließlich mit Wasser (Z., R.; Z.). — Krystalle (aus Äther). F: 134—135°. Kp: 325°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. — Bei der Einw. von Chromsäuregemisch erhält man Benzoesäure und Diisopropylketon. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Benzaldehyd und Diisopropylketon.

2. ***Santonin*** $C_{15}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel[1]). Vgl. auch Nr. 3 auf S. 508.

```
              CH3
HC=CH·  C—CH2—CH2
|        |        |
OC·  C=C—CH—CH·CH·CH3
     |       |      |
    CH3      O——————CO
```

Literatur: E. WEDEKIND, Die Santoningruppe in AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. VIII [Stuttgart 1903], S. 303. — LUIGI FRANCESCONI, Santonina e suoi derivati [Rom 1904].

Vorkommen. Im „Wurmsamen", den unentfalteten Blütenköpfen von Artemisia Cina Berg (Artemisia maritima L. var. Stechmanniana Besser) (KAHLER, *Ar.* **34** [1830], 318; **35** [1830], 216; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 290; ALMS, *Ar.* **34** [1830], 319; **39** [1831], 190; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 290; **12**, 257; OBERDÖRFFER, *Ar.* **35** [1830], 219; HELDT, *A.* **63**, 10). Findet sich auch in den Blütenköpfchen von Artemisia gallica Willd. (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN. *C. r.* **100**, 805).

Darstellung. Man kocht gequetschten trocknen Wurmsamen mit Wasser und der Kalkmilch aus $^1/_{10}$ Tl. CaO, dekantiert, kocht ein zweites Mal mit der verd. Kalkmilch aus $^1/_{25}$ Tl. CaO, dann ein drittes Mal mit Wasser ohne Kalkzusatz, konzentriert die vereinigten Auszüge und übersättigt bei 20—30° mit Salzsäure; nach mehrtägigem Stehenlassen in der Kälte rührt man den abgeschiedenen Niederschlag mit siedendem Wasser an, bringt die harzigen Beimengungen durch Zusatz von Ammoniak in Lösung, filtriert, wäscht mit verd. Ammoniak und krystallisiert aus Alkohol von 85 Gew.-% unter Zusatz von Knochenkohle (GROSSCHOPFF, *Ar.* **178** [1866], 210; vgl. CALLOUD, MIALHE, *Bulletin général de thérapeutique* **25** [1843], 204;

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110; CLEMO, HAWORTH, *Soc.* **1930**, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta*

```
          CH3                                          CH3
I.   H2C—C=C—CH2—CH——————O         II.   H2C—C—C—CH2—CH———————O
     |         |        |      |              |   |  ||        |        |
     OC—C=C—CH2—CH·CH(CH3)·CO                OC—C—C—CH2—CH·CH(CH3)·CO
          CH3                                          CH3
```

13, 1117; TSCHITSCHIBABIN, SCHTSCHUKINA, *B.* **63** 2793; WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 387, 1796. Vor dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches wurden für die Konstitution des Santonins folgende Formeln in Betracht gezogen: von CANNIZZARO, GUCCI,

```
         CH3                                           CH3
III. HC=C>C—CH2—CH—————O           IV. HC=C—CH—CH2—CH—————O
     | H2C/  |        |      |            | H2C\  |         |        |
     OC—CH—CH—CH2—CH·CH(CH3)·CO         OC—CH>C—CH2—CH·CH(CH3)·CO
```

R. A. L. [5] **1** II, 150; *G.* **23** I, 287; vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 182, 211, 212 Formel I; von FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **5** II, 217; *G.* **29** II, 182, 211, 212 Formel II; von ANGELI, MARINO, *R. A. L.* [5] **16** I, 159; *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis.*,

```
         CH3                                           CH3
V.   HC=C—C—CH2—CH—————O           VI.  HC=C—CH—CH2—CH—————O
     |      ||        |      |            |      |          |        |
     OC—CH—C—CH2—CH·CH(CH3)·CO          OC—C—CH—CH2—CH·CH(CH3)·CO
         CH3                                  ||
                                              CH2
```

mat. e nat. [5] **6**, 389 Formel III oder IV; von BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 264 Formel V; von FRANCESCONI, CUSMANO, *R. A. L.* [5] **17** I, 66; *G.* **38** II, 109 Formel VI.

Journ. Pharm. et Chim. 4 [1843], 389; *Pharm. Centralblatt* **1843**, 844; CERUTTI, *Ar.* **102** [1847], 148; CA., *Journ. Pharm. et Chim.* **15** [1849], 107; *A.* **72**, 316; *J.* **1849**, 487). Man vermahlt Wurmsamen unter Zusatz von Wasser mit Kalkbrei aus $^1/_5$ Tl. CaO, wobei durch Selbsterwärmung der größte Teil des Wassers wieder verdampft, extrahiert das Mahlgut bei 65—70° mit Alkohol, befreit den Extrakt vom Alkohol und behandelt bei 70° mit Salzsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **35**, 324; vgl. TROMMSDORFF, *A.* **11**, 204). Über die Industrie des Santonins vgl. *Ch. I.* **21**, 444.

Physikalische Eigenschaften. Farblose Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Wasser) (TROMMSDORFF, *A.* 11, 190). Rhombisch bisphenoidisch (HELDT, *A.* **63**, 12; v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [math.-naturw. Cl.]* **31**, 118; v. ZEPHAROVICH, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [math.-naturw. Cl.]* **52** I, 248; DES CLOIZEAUX, *Mémoires présentés par divers savants à l'Acad. des Sciences de l'Institut imp. de France [Sc. math. et phys.]* **18** [1868], 597; BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **27**, 79; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 461). F: 169—170° (T., *A.* **11**, 191; O. SCHMIDT, *Neues Jahrbuch für Pharmacie* **23** [1865], 27; *Z.* **1865**, 320), 170° (HELDT, *A.* **63**, 13). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: BOGOJAWLENSKI, Ж. **30**, 1051; *Ph. Ch.* **27**, 595. Santonin läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren (O. SCH., *Neues Jahrbuch für Pharmacie* **23** [1865], 28; *Z.* **1865**, 320). D^{20}: 1,247 (BUSCH, *J. pr.* [2] **35**, 329). D_4^{16}: 1,1866 (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 527, 538; *B.* **13**, 2210). 100 ccm 99,8 vol.-%iger Alkohol lösen bei 15° 1,328 g (MONTEMARTINI, *G.* **32** I, 327); 1 Tl. Santonin löst sich in 43 Tln. Alkohol (D: 0,848) bei 17,5°, in 12 Tln. Alkohol (D: 0,848) bei 50°, in 2,7 Tln. Alkohol (D: 0,848) bei 80°; in 280 Tln. verd. Alkohol (D: 0,928) bei 17,5°, in 10 Tln. verd. Alkohol (D: 0,928) bei 83,8°; in 75 Tln. kaltem und in 42 Tln. siedendem Äther; in 4—5000 Tln. Wasser von 17,5°, in 250 Tln. Wasser von 100° (T., *A.* **11**, 192). 23 Tle. Santonin lösen sich bei 12—15° in 100 Tln. Chloroform (SCHLIMPERT, *Ar.* **149** [1859], 23). Leicht löslich in warmer Essigsäure (ALMS, *Ar.* **34**, 319; T., *A.* **11**, 196; HELDT, *A.* **63**, 38). $[\alpha]_D^{15}$: —176,50° (in 80 vol.-%igem Alkohol; c = 2), —175,40° (in 90 vol.-%igem Alkohol; c = 2), —174,00° (in 97 vol.-%igem Alkohol; c = 2) (HESSE, *A.* **176**, 125); $[\alpha]_D^{9}$: —171,7° (1,9%ige Lösung in absol. Alkohol); $[\alpha]_D^{19}$: —173,0° (1,4%ige Lösung in absol. Alkohol) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 464, 465); $[\alpha]_D^{20}$: —161,0° (in absol. Alkohol; c = 1,8) (NASINI, *G.* **13**, 144); $[\alpha]_D^{15}$: —171,81° (in Chloroform; c = 2), —171,60° (in Chloroform; c = 10) (HESSE, *A.* **176**, 125); $[\alpha]_D^{26}$: —171,37° (in Chloroform; p = 4,2) (CAR., N., *G.* **10**, 527, 538; *B.* **13**, 2210). Drehung in 38%iger Salzsäure $[\alpha]_D^{10}$: —340°, in Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) $[\alpha]_D^{28}$: —346,4° (AND., *G.* **25** I, 465); in Salpetersäure (D: 1,33) $[\alpha]_D^{20}$: —246°, in Schwefelsäure (D: 1,82) $[\alpha]_D^{27}$: —409°, in Schwefelsäure (D: 1,68) $[\alpha]_D^{27}$: —361°, in Phosphorsäure (D: 1,697) $[\alpha]_D^{27}$: —325° (AND., BERTOLO, *R. A. L.* [5] 7 II, 320; *G.* **28** II, 537; *B.* **31**, 3131). Rotationsdispersion in Alkohol und in Chloroform: N., *G.* **13**, 135.

Chemisches Verhalten. Die Krystalle des Santonins färben sich bei der Einw. des Sonnenlichtes gelb (KAHLER, *Ar.* **34**, 318) und zerspringen in kleine Stücke (TROMMSDORFF, *A.* **11**, 203), indem sie in Chromosantonin (S. 508) übergehen (MONTEMARTINI, *G.* **32** I, 325); die Umwandlung in Chromosantonin unter dem Einfluß des Sonnenlichts findet auch in Lösung statt (T.; Mo.). Bei der Einw. des Sonnenlichts auf Santonin in Gegenwart von Salzsäure entstehen gewöhnliches Desmotroposantonin (Syst. No. 2511) und ein sodalösliches harziges Produkt; in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Kalilauge erhält man dagegen Photosantonsäure (Bd. X, S. 497)[1]) neben unverändertem Santonin, in Gegenwart von 3 Mol.-Gew. Kalilauge Photosantoninsäure (S. 504) (FRANCESCONI, MAGGI, *G.* **33** II, 65). Wird eine Lösung von 20 g Santonin in 1 Liter 90%igem Alkohol 3 Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bilden sich Photosantonlactonsäureäthylester (Photosantonin) (Syst. No. 2619), eine isomere Verbindung $C_{17}H_{24}O_4$ vom Schmelzpunkt 154—155° (S. 503) und etwas Photosantonsäure (VILLAVECCHIA, *R. A. L.* [4] 1, 723; *B.* **18**, 2861). In einer Lösung von 1 kg Santonin in 52 Litern ca. 40%iger Essigsäure (D: 1,054) bilden sich im Sonnenlicht Photosantonsäure, Isophotosantonsäure (Bd. X, S. 986)[1]), Diacetylisophotosantonsäure (Bd. X, S. 987)[1]) und das Acetat des Lactons der Isophotosantonsäure (Syst. No. 2531) (CANNIZZARO, FABRIS, *R. A. L.* [4] **2** I, 448; *B.* **19**, 2260; FR., VENDITTI, *G.* **32** I, 297; vgl. SESTINI, *G.* **6**, 368; VI., *R. A. L.* [4] 1, 721; *B.* **18**, 2859). Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von 45 g Santonin in 4 Litern Essigsäure erhält man neben Photo- und Isophotosantonsäure eine Verbindung $C_{30}H_{38}O_7$ (S. 504) (FR., VE., *G.* **32** I, 300). Bei der Einw. von Ozon auf eine Lösung von Santonin in trocknem Chloroform entsteht eine Säure $C_{15}H_{20}O_7$ (Bd. X, S. 963)[2]) (BARGELLINI, GIALDINI, *R. A. L.*

---

[1]) Die dieser Säure früher gegebene Konstitution ist nach den neueren Untersuchungen über die Konstitution des Santonins (vgl. die Fußnote auf S. 499) unhaltbar geworden.

[2]) Dieser Säure kommt nach einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 1796 (vgl. auch RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* **13** [1930], 1120) die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_7$ und die nebenstehende Konstitution zu.

$HO_2C\cdot(CH_3)C$—CH_2—CH_2
$HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3):C$—CH—$CH\cdot CH\cdot CH_3$
O————CO

[5] 17 I, 248). Santonin läßt sich in alkal. Lösung durch vorsichtige Behandlung mit Kaliumpermanganat je nach den eingehaltenen Bedingungen zu Dioxysantoninsäure $C_{15}H_{20}O_6$ (Bd. X, S. 963), der Säure $C_{15}H_{20}O_7$ [1]) oder zu einer Tetracarbonsäure $C_{11}H_{16}O_8$ (Bd. X, S. 964)[2]) oxydieren; außerdem bilden sich noch Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure (ANGELI, MARINO, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie d. cl. di sc. fis., mat. e. nat.* [5] **6**, 385, 390, 391, 396; vgl. *R. A. L.* [5] **16** I, 160; vgl. auch WAGNER, *B.* **20**, 1664; FR., *G.* **29** II, 206). Über die Einw. von wäßr. Kaliumpermanganatlösung vgl. Mo., *G.* **32** I, 354; von saurer Kaliumpermanganatlösung vgl. HELDT, *A.* **63**, 46; WA., *B.* **20**, 1664. Bei längerem Kochen mit verd. Salpetersäure entstehen Oxalsäure (T., *A.* **11**, 195), Bernsteinsäure, Cyanwasserstoff (HELDT, *A.* **63**, 41), CO_2 und Essigsäure (WA., *B.* **20**, 1663). Oxydation des Santonins im tierischen Organismus s. S. 502. — Santonin liefert bei der elektrolytischen Reduktion in essigsaurer Lösung Santonon $C_{30}H_{34}O_4$ (Syst. No. 2770) (PANNAIN, *R. A. L.* [5] **17** II, 499; *G.* **39** I, 515). Bei allmählichem Eintragen von 5—6 g Zinkstaub in ein erwärmtes Gemisch aus 10 g Santonin und 300 ccm 50%iger Essigsäure und darauffolgendem 4-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches erhält man ebenfalls Santonon; wendet man dagegen 70%ige Essigsäure an, so wird Isosantonon $C_{30}H_{34}O_4$ (Syst. No. 2770) gebildet (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** II, 126, 134). Beim Destillieren mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entstehen 1.4-Dimethylnaphthalin (Bd. V, S. 570), Propylen und wahrscheinlich 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 668) (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 414). Durch 10-stündiges Kochen von 250 g Santonin in 2,5 l konz. Salzsäure mit 400 g Zinn in Gegenwart von 2,5 g Cuprochlorid entsteht 1.4-Dimethyl-6-äthyl-naphthalin-oktahydrid (Bd. V, S. 171) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 487). Läßt man dagegen eine Lösung von 1 kg Santonin in 5 l Salzsäure (D: 1,18) mit 2,5 l einer mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Zinnchlorürlösung (enthaltend 1,25 kg Zinn) unter Zusatz von 500 g Zinn 10 Tage an einem kühlen, dunklen Ort stehen, so erhält man d-santonige Säure (Bd. X, S. 317) und dl-santonige Säure (Bd. X, S. 321) (AND., *G.* **25** I, 485, 522). d-Santonige Säure erhält man auch, wenn man 70 g Santonin mit etwas mehr als 90 g rotem Phosphor und 900 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt; erhitzt man länger, so erhält man nebenbei noch dl-santonige Säure (CAN., CAR., *G.* **12**, 393, 401; vgl. CAN., CAR., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **3**, 241; *B.* **12**, 1574). Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von Alkali: JAFFÉ, *H.* **22**, 550. — Beim Schütteln von Santonin mit Chlorwasser wird Chlor-oxy-dihydrosantonin $C_{15}H_{19}O_4Cl$ (Syst. No. 2531) gebildet (WEDEKIND, *B.* **38**, 434, 1848; WE., TETTWEILER, *B.* **64**, 388; vgl. SESTINI, *Bl.* [2] **5**, 205). Bei 10—11-stündigem langsamem Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von Santonin (SE., *Bl.* [2] **5**, 204) oder beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von Santonin in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (WE., *B.* **38**, 434) erhält man Dichlor-dihydrosantonin $C_{15}H_{18}O_3Cl_2$ (S. 465) (vgl. WE., TETTWEILER, *B.* **64**, 390). Dichlordihydrosantonin entsteht auch beim Zusatz von Kaliumchlorat zu einer alkoholisch-salzsauren Lösung von Santonin (HELDT, *A.* **63**, 33). Bei 4-tägigem Einleiten von Chlor in eine Suspension von 50 g Santonin in ca. $2^1/_2$ l Wasser bildet sich „Trichlorsantonin" (S. 504) (SE., *Bl.* [2] **5**, 202). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf festes Santonin unter Kühlung bis zur vollständigen Lösung entsteht Santonindichlorid (S. 503) (FRANCESCONI, ANGELUCCI, *G.* **31** II, 311). Santonin liefert bei der Einw. von Brom in 90%iger Essigsäure Santonindibromid (S. 503) (KLEIN, *B.* **40**, 940; WE., *B.* **41**, 363; vgl. KL., *B.* **25**, 3317). Läßt man Brom in Chloroform oder wasserfreiem Eisessig in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure einwirken, so entsteht die Verbindung $2C_{15}H_{18}O_3 + HBr + 2Br$ (S. 503) (WE., KOCH, *B.* **38**, 430, 431; vgl. KLEIN, *B.* **40**, 940; WE., *B.* **41**, 362). Analog bildet Santonin mit Jod in Eisessig in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure die Verbindung $2C_{15}H_{18}O_3 + HI + 2I$ (S. 503) (WE., *B.* **38**, 432). Santonin geht bei mehrtägiger Einw. von rauchender Salzsäure in das gewöhnliche Desmotroposantonin (Syst. No. 2511) über (AND., *G.* **23** II, 469; vgl. WE., *B.* **31**, 1677; WE., O. SCHMIDT, *B.* **36**, 1391 Anm.); über den Verlauf dieser Reaktion vgl. FR., CUSMANO, *G.* **38** II, 101. Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure in Eisessig in der Kälte entsteht ebenfalls das gewöhnliche Desmotroposantonin (ANGELI, MARINO, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie d. cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 390 Anm. 1). Beim Eintragen von fein gepulvertem Santonin in konz. Salpetersäure wird die Additionsverbindung $C_{15}H_{18}O_3 + HNO_3$ (S. 503) erhalten (AND., *R. A. L.* [5] **5** II, 310; WE., KOCH, *B.* **38**, 425). Oxydation von Santonin mit Salpetersäure s. o. Santonin liefert mit Schwefelsäure (D: 1,44) bei 10—20° Lävodesmotroposantonin (Syst. No. 2511), bei 50—60° daneben gewöhnliches Desmotroposantonin, bei 100° nur Desmotroposantonin (BARGELLINI, MANNINO, *G.* **39** II, 102, 103; vgl. AND., BERTOLO, *G.* **28** II, 533; *R. A. L.* [5] **7** II, 320; *B.* **31**, 3131); Schwefelsäure (D: 1,5) wirkt in

[1]) Vgl. die Fußnote 2 auf S. 500.

[2]) Dieser Säure kommt auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 1796 (vgl. auch RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* **13**, 1120) die Konstitution einer Heptan-β.β.ε.ζ-tetracarbonsäure $(HO_2C)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_3$ zu.

der Kälte und bei mittleren Temperaturen analog, bei 100° erhält man d-santonige Säure (Bd. X, S. 317) und ein rotes harziges Produkt (BAR., SILVESTRI, *G.* **39** II, 347). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf Santonin in Chloroform wird eine Verbindung $C_{15}H_{15}O_2Cl_3$ [F: 171—172° (Zers.)] erhalten (KL., *B.* **25**, 3318; **26**, 982). Beim Schmelzen von Santonin mit Kali erhält man Ameisensäure, Propionsäure und Essigsäure(?) (CHIOZZA, BANFI, *A.* **91**, 112). Beim Erwärmen von Santonin mit Alkalilauge oder -carbonaten entstehen die Alkalisalze der Santoninsäure (Bd. X, S. 962)[1]) (HESSE, *B.* **6**, 1280; vgl. TROMMSDORFF, *A.* **11**, 196; HELDT, *A.* **63**, 15, 24). Bei 48-stündigem Kochen von Santonin mit heißgesättigtem Barytwasser entsteht Santonsäure (Bd. X, S. 804)[2]) (FRANCESCONI, *G.* **29** II, 224; vgl. CANNIZZARO, SESTINI, *G.* **3**, 241; *B.* **6**, 1201). Beim Kochen von Santonin mit salzsaurem Hydroxylamin in 90%igem Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat erhält man Santoninoxim (S. 506) (GUCCI, *G.* **19**, 369; vgl. CAN., *B.* **18**, 2746). Santonin reagiert in wäßrig-alkalischer Lösung mit überschüssigem Hydroxylamin unter Bildung von Santoninoxim und der α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims (S. 504) (FR., CUSMANO, *R. A. L.* [5] **17** I, 67; *G.* **38** II, 55). Bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. Santonin in methylalkoholischer Lösung wurden erhalten die α- und die β-Form des Hydroxylaminosantoninoxims, Santoninoxim und eine Verbindung $C_{15}H_{27}O_6N_3$ (S. 504) (FR., CU., *R. A. L.* [5] **17** I, 69, 71; *G.* **38** II, 58, 60; vgl. *G.* **39** II, 111). Durch 2—3-tägiges Erhitzen von Santonin in Alkalilauge mit einem Überschuß von HgO auf dem Wasserbade und Ansäuern der filtrierten Lösung mit Salzsäure erhält man eine krystallisierte Verbindung $HgC_{15}H_{17}O_3Cl$ vom Schmelzpunkt 252° (FR., CU., *G.* **39** II, 117 Anm. 2). Santonin liefert mit Zinntetrabromid in Eisessig in Gegenwart von Bromwasserstoff die Verbindung $2C_{15}H_{18}O_3 + HBr + SnBr_4$ (S. 503), mit Antimonpentachlorid in Eisessig oder Chloroform die Verbindung $2C_{15}H_{18}O_3 + HCl + SbCl_5$ (S. 503) (WEDEKIND, KOCH, *B.* **38**, 426, 427). Santonin verbindet sich mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zu Santoninphenylhydrazon (S. 506) (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **17**, 526; **19**, 383).

Physiologisches Verhalten. Santonin ist in fester Form geruch- und geschmacklos (KAHLER, *Ar.* **34**, 318; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 290). Die alkoholische oder ätherische Lösung besitzt bitteren Geschmack (ALMS, *Ar.* **34**, 319; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 290). Santonin ist giftig; es erzeugt in größeren Dosen Gelbsehen, Halluzinationen und vom Zentralnervensystem ausgehende Krämpfe; doch ist die Empfindlichkeit gegen Santonin bei Menschen und auch bei Tieren sehr verschieden; auch tritt leicht Gewöhnung ein (vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl. [Stuttgart 1906], Bd. II, S. 1096; TRENDELENBURG bei HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie [Berlin 1920], Bd. 2 I, S. 393). Santonin wirkt auf marine Würmer nicht ein (STRAUB, *H.* **43**, 245). Über die Wirkung des Santonins auf Ascariden vgl. v. SCHROEDER, *A. Pth.* **19**, 301; STRAUB, *H.* **43**, 246; *Ar.* **244**, 639; LO MONACO, *R. A. L.* [5] **5** I, 433; TRENDELENBURG, S. 394. Nach Santoningenuß wird der Harn durch wäßrige Kalilauge rot gefärbt (KOBERT, S. 1099; TRENDELENBURG, S. 395, 396). Wird Santonin bei Fleischfütterung einem Hunde eingegeben, so erscheint im Harn α-Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$ (Syst. No. 2532); im Kaninchenharn tritt unter diesen Umständen β-Oxysantonin (S. 503) neben wenig α-Oxysantonin auf (JAFFÉ, *H.* **22**, 539, 553; vgl. LO MONACO, *G.* **27** II, 87).

Verwendung. Santonin findet als Anthelminticum Verwendung; maximale Einzeldosis für therapeutische Zwecke: 0,1 g (vgl. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 640).

Farbreaktionen. Beim Erhitzen von Santonin mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Färbung, die bei weiterem Erhitzen in intensives Gelb übergeht (REICHARD, *Pharm. Ztg.* **52**, 88; *C.* **1907** I, 996). Trägt man Santonin in feingepulvertem Zustand in jodhaltige Jodwasserstoffsäure ein, so fällt sofort ein grünbrauner Niederschlag aus (WEDEKIND, *Ar.* **244**, 628 Anm. 2). Beim Übergießen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht eine vorübergehende carminrote Färbung (TROMMSDORFF, *A.* **11**, 197; THAETER, *Ar.* **235**, 409; R.). Bei der Einw. von Kupfersulfat oder Cuprochlorid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure tritt intensive Blaufärbung ein (R.). Reaktionen mit Quecksilberverbindungen: R. Mit basischem Wismutnitrat + konz. Schwefelsäure entsteht eine tiefblaue Färbung (R.). Santonin färbt sich nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser durch einige Tropfen Eisenchloridlösung violett (BERTOLO, *G.* **29** II, 102). Beim Erwärmen mit Diphenylamin + konz. Schwefelsäure entsteht eine rotbraune Färbung, die beim Stehen an der Luft in Gelb übergeht (R.). Versetzt man 2—3 Tropfen einer alkoh. Santoninlösung mit 1—2 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Furfurollösung und dann mit 2 ccm konz. Schwefelsäure, so tritt beim Erhitzen im flachen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zunächst eine purpurrote, dann blau-

---

[1]) Dieser Säure kommt jetzt, entsprechend der Formulierung ihres Lactons, die nebenstehende Formel zu.

```
                 CH3
HC═CH─C─CH2─CH2
|       ‖         |
OC─C═C─CH──CH·CH(CH3)·CO2H
   |          |
   CH3        OH
```

[2]) Vgl. die Fußnote 1 auf S. 500.

violette und dunkelblaue Färbung, endlich schwarze Fällung ein (empfindliche Reaktion) (TH., *Ar.* **235**, 410, 413).

Nachweis des Santonins im Harn: DAOLIN, *P. C. H.* **38**, 326.

Prüfung von Santonin auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 602; Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe 1910, S. 328.

Quantitative Bestimmung: SCHLIMPERT, *Ar.* **149**, 22; **150**, 149; THAETER, *Ar.* **235**, 401; **237**, 626; **238**, 383; KATZ, *Ar.* **237**, 245; **238**, 100.

Additionelle Verbindungen des Santonins.

Santonindibromid $C_{15}H_{18}O_3Br_2$. *B.* Man läßt Brom auf Santonin in 90%/iger Essigsäure einwirken (KLEIN, *B.* **40**, 939; WEDEKIND, *B.* **41**, 363; vgl. KL., *B.* **25**, 3317). Krystallinisches Pulver (aus warmem Alkohol). Besitzt keinen ausgesprochenen Schmelzpunkt; höchster beobachteter Zersetzungspunkt 103° (WE.). Gibt im trocknen Zustand leicht Brom ab, besonders im Exsiccator, während es in Berührung mit wäßr. Alkohol relativ beständig ist (WE.). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung eines frisch hergestellten Präparates mit Natronlauge wird Santonin zurückgebildet (WE.). Liefert beim Kochen mit Anilin in Alkohol Bromsantonin (S. 507) (WE.). — $2\,C_{15}H_{18}O_3 + HBr + 2\,Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Santonin in Chloroform oder wasserfreiem Eisessig bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (WE., KOCH, *B.* **38**, 431; vgl. KLEIN, *B.* **40**, 940; WE., *B.* **41**, 362). Tiefrote Nadeln. Zersetzt sich bei 105°, ohne zu schmelzen; verliert unter dem Einfluß des Lichts leicht Brom und wird auch durch Behandeln mit Wasser oder Alkohol zerlegt (WE., KOCH). Bei der Einw. von schwefliger Säure oder Natronlauge sowie beim Kochen mit Anilin und Alkohol wird Santonin zurückgebildet (WE., KOCH). — $2\,C_{15}H_{18}O_3 + HI + 2\,I$. *B.* Aus Santonin und Jod in Eisessig bei Gegenwart von 25%/iger Jodwasserstoffsäure (WE., KOCH, *B.* **38**, 432). Dunkelolivgrüne Tafeln. Zersetzt sich bei 135°, ohne zu schmelzen. Gegen Licht und trockne Luft beständig; wird von Wasser langsamer zersetzt als die Verbindung $2C_{15}H_{18}O_3 + HBr + 2Br$ (s. o.). Wird von schwefliger Säure oder Natronlauge in Santonin übergeführt. — $C_{15}H_{18}O_3 + HNO_3$. *B.* Durch Eintragen von fein gepulvertem Santonin in konz. Salpetersäure (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **5** II, 310; WE., KOCH, *B.* **38**, 425). Farblose Nadeln. Zersetzt sich bei 145° unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden (WE., KOCH). Ist bei Abwesenheit von Feuchtigkeit beständig; zerfällt mit Wasser sofort in Santonin und Salpetersäure (WE., KOCH). — $2\,C_{15}H_{18}O_3 + HBr + SnBr_4$. *B.* Aus Santonin und $SnBr_4$ in wenig Eisessig in Gegenwart von Bromwasserstoff (WE., KOCH, *B.* **38**, 427). Strohgelbe Prismen. F: 127° (Zers.). $[\alpha]_D^{13,5}$: —82,7° (0,4 g in 20 ccm Aceton). Wird von Wasser unter Abscheidung von Santonin zersetzt. — $2\,C_{15}H_{18}O_3 + HCl + SbCl_5$. *B.* Aus Santonin und $SbCl_5$ in wenig Eisessig oder Chloroform (WE., KOCH, *B.* **38**, 426). Farblose Nadeln. Zersetzt sich bei 145°. $[\alpha]_D^{13,5}$: —102,5° (1 g in 25 ccm Aceton). Wird von Wasser unter Bildung von Santonin gespalten. — $C_{15}H_{18}O_3 + H_4[Fe(CN)_6]$. *B.* Durch Schütteln einer konz. Lösung von Santonin in Benzol mit einer frisch bereiteten Ferrocyanwasserstofflösung (WE., *Ar.* **244**, 629). Farblose Krystalle. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Färbt sich beim Aufbewahren himmelblau bis blaugrün. Wird durch Wasser sofort zerlegt. — $C_{15}H_{18}O_3 + H_3[Fe(CN)_6]$. Gelbgrüner Niederschlag (WE., *Ar.* **244**, 630).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Santonin.

Santonindichlorid $C_{15}H_{18}O_3Cl_2$. *B.* Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf festes Santonin unter Kühlung bis zur vollständigen Lösung (FRANCESCONI, ANGELUCCI, *G.* **31** II, 311). — Prismen (aus Essigester). F: 160° (Zers.). Löslich in Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +230° (1,46%/ige Lösung in Chloroform).

Dichlor-dihydrosantonin $C_{15}H_{18}O_3Cl_2$ s. S. 465.

β-Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$. *B.* Findet sich neben wenig α-Oxysantonin (Syst. No. 2532) im Harn von Kaninchen, denen Santonin eingegeben wird (JAFFÉ, *H.* **22**, 553). — Blättchen (aus Wasser), Krystalle (aus Chloroform durch Petroläther). F: 128—131°. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Linksdrehend. Alkoholisches Kali erzeugt eine orangerote Färbung.

α-Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$ s. Syst. No. 2532.

γ-Oxysantonin, Artemisin $C_{15}H_{18}O_4$ s. Syst. No. 4865.

δ-Oxysantonin, Isoartemisin $C_{15}H_{18}O_4$ s. Santoninoxyd, Syst. No. 2763.

Verbindung $C_{17}H_{24}O_4$. *B.* Entsteht neben Photosantonlactonsäure-äthylester (Photosantonin) (Syst. No. 2619) und etwas Photosantonsäure (Bd. X, S. 497) bei dreimonatiger

Einw. des Sonnenlichtes auf eine Lösung von 20 g Santonin in 1 l 90%igem Alkohol (VILLAVECCHIA, *R. A. L.* [4] 1, 723; *B.* 18, 2861). — Tafeln (aus Äther). F: 154—155°. Löslich in Äther; unlöslich in Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D^{15}$: +76,77° (in Alkohol; c = 0,8).

Photosantoninsäure $C_{30}H_{42}O_9$. *B.* Bei 2-monatiger Einw. des Sonnenlichtes auf eine Lösung von 100 g Santonin in 1206 ccm n-Kalilauge (FRANCESCONI, MAGGI, *G.* 33 II, 66). — Farblose Krystalle (aus Essigsäure). Erweicht bei 200°, bräunt sich bei 240° und schmilzt bei 258—260°. Wenig löslich in Äther, löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, leicht löslich in warmer Essigsäure. $[\alpha]_D^{15}$: —9,88° (2%ige Lösung in absol. Alkohol). — Liefert mit der zur Lösung nötigen Menge Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat des Dilactons der Photosantoninsäure (s. u.). — $Ag_2C_{30}H_{40}O_9$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser. — $BaC_{30}H_{40}O_9 + 2H_2O$. Weiße Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 120° das Krystallwasser.

Diäthylester der Photosantoninsäure $C_{34}H_{50}O_9$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes der Photosantoninsäure mit Äthyljodid am Rückflußkühler auf dem Wasserbad (F., M., *G.* 33 II, 68). — Krystalle (aus Ligroin oder aus heißem Alkohol durch Wasser). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol.

Monoacetylderivat des Dilactons der Photosantoninsäure $C_{32}H_{40}O_8$. *B.* Aus Photosantoninsäure und der zur Lösung der Säure nötigen Menge Acetanhydrid (F., M., *G.* 33 II, 69). — Nadeln. F: 199—201°. Wenig löslich in Äther, unlöslich in kalter Natriumcarbonatlösung. — Wird von alkoh. Kali zu Photosantoninsäure verseift.

Verbindung $C_{30}H_{38}O_7$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. des Sonnenlichts auf eine Lösung von 45 g Santonin in 4 l Essigsäure (FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* 32 I, 300). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 300°.

„Trichlorsantonin" $C_{15}H_{15}O_3Cl_3$. *B.* Man leitet 4 Tage lang Chlor in eine Suspension von 50 g Santonin in ca. 2½ l Wasser (SESTINI, *Bl.* [2] 5, 202). — Monokline (BOMBICCI, *Bl.* [2] 5, 204) Prismen (aus Alkohol). F: 213° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — Färbt sich nicht am Sonnenlicht.

Verbindung $C_{15}H_{27}O_6N_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem freiem Hydroxylamin auf Santonin in methylalkoholischer Lösung, neben anderen Verbindungen (FRANCESCONI, CUSMANO, *R. A. L.* [5] 17 I, 71; *G.* 38 II, 60). — Farblose Prismen. Zersetzt sich gegen 230°; löslich in ca. 30 Tln. kaltem Wasser; die Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 72; *G.* 38 II, 61). $[\alpha]_D^{15}$: +8,97° (in Wasser, c = 3,6) (F., C., *G.* 39 II, 113). — Zerfällt in wäßr. Lösung in Hydroxylamin und die β-Form des Hydroxylaminosantoninoxims (S. 505) (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 72; *G.* 38 II, 61).

Benzaldehydderivat der Verbindung $C_{15}H_{27}O_6N_3$, $C_{22}H_{31}O_6N_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf eine siedende Lösung der Verbindung $C_{15}H_{27}O_6N_3$ in wenig Methylalkohol (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 207; *G.* 38 II, 63). — Prismen (aus absol. Alkohol oder Essigester). Zersetzt sich rasch bei 171—171,5°. Sehr wenig löslich in den üblichen Solvenzien. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

Hydroxylaminosantoninoxim $C_{15}H_{22}O_4N_2 = HO\cdot N:C_{15}H_{19}O_2\cdot NH\cdot OH$.

a) α-Form. *B.* Bei der Einw. von freiem Hydroxylamin in wäßrig-alkalischer Lösung auf Santonin, neben Santoninoxim (S. 506) (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 67; *G.* 38 II, 55). — *Darst.* Zu einer Lösung von freiem Hydroxylamin, dargestellt durch Einw. von Natriummethylat (aus 46,6 g Natrium) auf 140 g salzsaures Hydroxylamin in Methylalkohol und Filtration, gibt man 120 g Santonin, erhitzt auf dem Wasserbad und versetzt mit einigen Dezigrammen Natriummethylat, bis die Flüssigkeit orangegelb geworden ist; man erhitzt 12 Stdn. unter Rückfluß und engt dann langsam zur Sirupdicke ein; den Sirup versetzt man mit der gleichen Menge siedendem Wasser; er löst sich auf, und aus der Lösung scheidet sich nach einigen Augenblicken die α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims als schwerer krystallinischer Niederschlag ab; dieser wird sofort abfiltriert; aus dem Filtrat beginnt alsbald die Krystallisation von Santoninoxim neben weiteren Mengen der α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims (F., C., *G.* 39 II, 111; vgl. *R. A. L.* [5] 17 I, 69; *G.* 38 II, 58). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 229—230°; mäßig löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in kalten Alkalicarbonaten, löslich in Alkalien, sehr leicht löslich in verd. Salzsäure (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 68; *G.* 38 II, 56, 57). $[\alpha]_D^{15}$: +47,41° (in 96 vol.-%igem Alkohol; c = 0,9) (F., C., *G.* 39 II, 113). — Die wäßr. Lösung reduziert in der Wärme sofort FEHLINGsche Lösung (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 68; *G.* 38 II, 57). Wird durch verd. Salzsäure leicht unter Bildung von Santonin zersetzt (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 211; *G.* 38 II, 66). Liefert mit salpetriger Säure die α-Form des Nitrosohydroxylaminosantoninoxims (S. 505) (F., C., *G.* 39 II, 120). Beim Lösen in Natronlauge entsteht

eine Säure $C_{15}H_{24}O_5N_2$ (s. u.) (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 210; *G.* 38 II, 66). — $C_{15}H_{22}O_4N_2$ + HCl. Prismen oder Nadeln. F: 212° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (F., C., *G.* 39 II, 114).

b) *β*-Form. *Darst.* Man stellt aus 140 g salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol durch Zusatz von aus 46,6 g Natrium bereitetem Natriummethylat und Filtration eine Lösung von freiem Hydroxylamin her; um etwa vorhandenes Natriummethylat zu zerstören, fügt man etwas salzsaures Hydroxylamin hinzu; dann gibt man 120 g Santonin hinzu und erhitzt 12 Stdn. am Rückflußkühler; darauf konzentriert man langsam zur Sirupdicke und läßt erkalten; es scheidet sich die Verbindung $C_{15}H_{27}O_6N_2$ (S. 504) aus, die man durch heißes Wasser in Hydroxylamin und die *β*-Form des Hydroxylaminosantoninoxims zerlegt (F., C., *G.* 39 II, 113; vgl. F., C., *R. A. L.* [5] 17, I, 69; *G.* 38 II, 58). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei 232—233°; in Wasser und Alkohol leichter löslich als die α-Form; unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung, löslich in Natronlauge (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 70; *G.* 38 II, 59). $[\alpha]_D^{18}$: —3,0° (in 96 vol.-%igem Alkohol; c = 0,9) (F., C., *G.* 39 II, 113). — Reduziert in der Wärme sofort FEHLINGsche Lösung (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 70; *G.* 38 II, 59). Bei längerem Erwärmen mit verd. Salzsäure entstehen Santonin und Santoninoxim (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 211; *G.* 38 II, 66). — $C_{15}H_{22}O_4N_2$ + HCl. Platten (aus Alkohol). Wird gegen 140° gelb und schmilzt bei 163° unter Zersetzung; löslich in kaltem Wasser (F., C., *G.* 39 II, 114).

Säure $C_{15}H_{24}O_5N_2$. *B.* Aus der α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims (S. 504) beim Lösen in Natronlauge (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 210; *G.* 38 II, 65). — Farblose Tafeln (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 100° unter Abgabe von Wasser und Bildung der α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzaldehydderivate des Hydroxylaminosantoninoxims $C_{22}H_{26}O_4N_2$.

a) Derivat der α-Form. *B.* Aus der α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims (S. 504) und Benzaldehyd in Alkohol (FRANCESCONI, CUSMANO, *R. A. L.* [5] 17 I, 209; *G.* 38 II, 65). — Farblose Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 217° (Gasentwicklung).

b) Derivat der *β*-Form. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen einer Lösung der *β*-Form des Hydroxylaminosantoninoxims (s. o.) in absol. Alkohol mit überschüssigem Benzaldehyd (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 208; *G.* 38 II, 64). — Farblose Tafeln (aus Methanol, Alkohol oder Essigester). Bläht sich bei 100° auf und schmilzt bei 140° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Essigester, etwas weniger in Äther.

Dibenzoylderivat der *β*-Form des Hydroxylaminosantoninoxims $C_{29}H_{30}O_6N_2$. *B.* Aus der *β*-Form des Hydroxylaminosantoninoxims, gelöst in Natronlauge, und überschüssigem Benzoylchlorid (F., C., *R. A. L.* [5] 17 I, 209; *G.* 38 II, 64). — Farblose Prismen (aus Methylalkohol). Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 184° unter Zersetzung.

Nitrosohydroxylaminosantoninoxim $C_{15}H_{21}O_5N_3 = HO\cdot N:C_{15}H_{19}O_2\cdot N_2O_2H$.

a) α-Form. *B.* Beim Hinzufügen von 1,5 g Natriumnitrit zur Lösung von 5 g der α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims in verd. Salzsäure (0,65 g Chlorwasserstoff in 50 ccm Wasser) (F., C., *G.* 39 II, 120). — Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 100° gelb und zersetzt sich bei 164°. Wenig löslich in Essigester, Chloroform, Äther. $[\alpha]_D^{18}$: —112,8° (in 96 vol.-%igem Alkohol; c = 0,44). — Zeigt stark die LIEBERMANNsche Reaktion. Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure die α-Form des Hydroxysantoninoxims (s. u.).

b) *β*-Form. *B.* Aus einer kalt bereiteten Lösung von 5 g der *β*-Form des Hydroxylaminosantoninoxims in 25 ccm Eisessig durch 1,15 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser (F., C., *G.* 39 II, 118). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei etwa 160° rötlich und zersetzt sich bei 172°. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; 1 g löst sich in etwa 130 ccm siedendem 94 vol.-%igem Alkohol; leicht löslich in 10%iger Natronlauge und in konz. Salzsäure, unlöslich in kalter Natriumcarbonatlösung. — Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure die *β*-Form des Hydroxysantoninoxims (s. u.).

Hydroxysantoninoxim $C_{15}H_{21}O_4N$.

a) α-Form. *B.* Beim Erhitzen der α-Form des Nitrosohydroxylaminosantoninoxims (s. o.) mit 50%iger Essigsäure (F., C., *G.* 39 II, 121). — Prismen. Erweicht bei 190° und schmilzt bei 199—200°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigester, Chloroform, Äther; langsam löslich in Alkalien und Säuren. $[\alpha]_D^{18}$: + 219,6° (in 96 vol.-%igem Alkohol; c = 1,3). — Beim Erhitzen mit 2,5%iger Salzsäure oder sehr verd. Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$ (S. 506).

b) *β*-Form. *B.* Beim Erhitzen von 10 g der *β*-Form des Nitrosohydroxylaminosantoninoxims (s. o.) mit 30 ccm 50%iger Essigsäure (F., C., *G.* 39 II, 119). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Erweicht gegen 175° und zersetzt sich bei 195°. 1 g löst sich in 15 ccm siedendem

Alkohol; löslich in warmem Essigester und Chloroform, weniger in Äther. $[\alpha]_D^{19}$: +126,8° (in 96 vol.-%igem Alkohol; c = 1,3). — Beim Erhitzen mit 2,5%iger Salzsäure oder sehr verd. Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen der α- oder β-Form des Hydroxysantoninoxims (S. 505) mit 2,5%iger Salzsäure oder auch mit sehr verd. Natronlauge (F., C., *G.* **39** II, 121). — Farblose Tafeln (aus 92 vol.-%igem Alkohol). Wird gegen 200° gelb und zersetzt sich bei 250°. Schwer löslich in organischen Solvenzien, langsam löslich in kalten Alkalien.

Funktionelle Derivate des Santonins.

Santoninoxim $C_{15}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von santoninsaurem Natrium mit freiem Hydroxylamin auf dem Wasserbad, neben der α-Form des Hydroxylaminosantoninoxims (S. 504) (FRANCESCONI, CUSMANO, *R. A. L.* [5] **17** I, 67; *G.* **38** II, 56). — *Darst.* Man erwärmt 5 Tle. Santonin mit 4 Tln. salzsaurem Hydroxylamin in 50 Tln. 90%igem Alkohol in Gegenwart von 3—4 Tln. gefälltem Calciumcarbonat 6—7 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad oder besser 3—4 Tage auf 75—80°, filtriert und fällt das Filtrat durch das 4—5-fache Vol. heißes Wasser (GUCCI, *G.* **19**, 369; vgl. CANNIZZARO, *B.* **18**, 2746). — Farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol) (KLEIN, *B.* **26**, 411). F: 215° (FR., FERRULLI, *G.* **33** I, 196), 216—219° (FR., CU.), 217—218° (GU., *G.* **19**, 372). Sehr wenig löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkalien; löst sich unzersetzt in kochendem alkoholischem Kali (GU.). $[\alpha]_D$: —80,8° (in Eisessig; c = 2,3) (GU.). — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 220° (infolge seines Krystallwasser-Gehalts) (WEDEKIND, *B.* **32**, 1413) oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (GU.) in Santonin und Hydroxylamin. Beim Eintragen von 50—60 g Zinkstaub in ein auf 30—40° gehaltenes Gemisch von 10 g Santoninoxim in 400 ccm 90%igem Alkohol und 20 ccm konz. Schwefelsäure entsteht „Santoninamin" $C_{15}H_{21}O_2N$ (Syst. No. 2643) (GU., GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 3). Durch Behandeln mit 5%igem Natriumamalgam in 50%iger Essigsäure erhält man Hyposantonin (S. 346) und Isohyposantonin (S. 346) (GU., *G.* **19**, 378). Santoninoxim liefert in konz. Essigsäure mit einer wäßr. Lösung von Natriumnitrit (FR., FE.) oder beim Erwärmen mit Amylnitrit am Rückflußkühler (FR., ANGELUCCI, *G.* **31** II, 307) Pernitrososantonin (s. u.).

Formel: $HC{=}CH{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH_2){-}$; $HO\cdot N{:}C{-}C(CH_3){=}C{-}CH{-}CH\cdot CH\cdot CH_3$; $O{-}CO$ (Lacton)

Pernitrososantonin $C_{15}H_{18}O_4N_2 = C_{15}H_{18}O_2{:}N_2O_2$(?). *B.* Beim Erwärmen von 10 g Santoninoxim mit 50 ccm Amylnitrit am Rückflußkühler (FRANCESCONI, ANGELUCCI, *G.* **31** II, 307). Bei der Einw. von 2 g Natriumnitrit in wenig Wasser auf 2 g Santoninoxim in etwa 18 ccm konz. Essigsäure (FR., FERRULLI, *G.* **33** I, 196). — Blaßgelbe oder fast farblose Nadeln (aus Essigester oder Alkohol). F: 190° (Zers.); leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser (FR., A.). $[\alpha]_D$: +169,6° (1,2%ige Lösung in Chloroform) (FR., A.). Beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Hinzufügen von Kalilauge entsteht eine grünblaue Färbung (FR., FE.; vgl. FR., A.). — Beim Behandeln mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung entsteht Isohyposantonin (S. 346) (FR., FE.). Durch Einw. von Ammoniak, Alkalien und konz. Säuren wird Santonin zurückgebildet (FR., A.). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit etwas überschüssigem salzsaurem Semicarbazid und festem Natriumacetat am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhält man Santoninsemicarbazon (S. 507) (FR., A.). Erwärmt man Pernitrososantonin in alkoh. Lösung mit einer wäßr. Lösung von überschüssigem Hydrazinsulfat in Gegenwart von gefälltem Calciumcarbonat am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, so wird Santoninazin (S. 507) erhalten (FR., A.).

Santoninoxim-benzyläther $C_{22}H_{25}O_3N = C_{15}H_{18}O_2{:}N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Santoninoxim und Benzylchlorid in absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (KLEIN, *B.* **26**, 413). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151—152°.

Santoninoxim-acetat $C_{17}H_{21}O_4N = C_{15}H_{18}O_2{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Santoninoxim und Essigsäureanhydrid (GUCCI, *G.* **19**, 373; KLEIN, *B.* **26**, 412) oder Acetylchlorid (GU.). — Farblose Krystalle. Rhombisch (ZAMBONINI, *G.* **32** I, 339). Nach GUCCI (*G.* **19**, 375) bräunt es sich bei 100° und zersetzt sich bei 201—203° unter Gasentwicklung; nach KLEIN (*B.* **26**, 412) schmilzt es unter Zersetzung bei 165—170° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (GU.). — Bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Essigsäure entsteht Hyposantonin (S. 346) (GU., GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 13).

Santoninphenylhydrazon $C_{21}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen einer Lösung von 10 g Santonin in 100 ccm Essigsäure (D: 1,06) mit 10 g Phenylhydrazin (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **17**, 526; **19**,

Formel: $HC{=}CH{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH_2){-}$; $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C{-}C(CH_3){=}C{-}CH{-}CH\cdot CH\cdot CH_3$; $O{-}CO$ (Lacton)

383). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220—221° (Zers.); unlöslich in der Kälte in fast allen Lösungsmitteln, wenig löslich in warmem Äther, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig (G.-C., *G.* **19**, 383, 384). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: G.-C., *G.* **19**, 385. $[\alpha]_D$: +152,4° (in Benzol; c = 1); leicht und unzersetzt löslich in konz. Mineralsäuren und warmen Alkalien (G.-C., *G.* **19**, 384, 385). — Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung in Anilin, NH_3, eine Verbindung $C_{15}H_{24}O_3$ (s. u.) und Hyposantonin (S. 346) (G.-C., *G.* **19**, 388). Hyposantonin entsteht auch beim Behandeln mit Zinkstaub und konz. Schwefelsäure in alkoh. Lösung, neben einer bei 235° schmelzenden Verbindung (G.-C., *G.* **19**, 392). — $2\,C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag (G.-C., *G.* **19**, 385).

Verbindung $C_{15}H_{24}O_3$. Das Molekulargewicht ist auf kryoskopischem Wege bestimmt (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **19**, 391). — *B.* Neben Anilin und Hyposantonin (S. 346) beim Behandeln einer alkoholisch-essigsauren Lösung von Santoninphenylhydrazon mit Natriumamalgam (G.-C., *G.* **19**, 390). — Schuppen. F: 152—153°. Sublimierbar, aber nicht mit Wasserdampf flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol. $[\alpha]_D$: +34,6° (in Benzol; c = 2,3).

Santoninsemicarbazon $C_{16}H_{21}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Pernitrososantonin (S. 506) in Alkohol mit etwas überschüssigem salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat am Rückflußkühler auf dem Wasserbad (FRANCESCONI, ANGELUCCI, *G.* **31** II, 310). — Krystalle (aus Essigester). F: 232° (Zers.). Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol und Äther.

```
                                   CH3
                   HC=CH\   |   /CH2\
                   |      C        CH2
H2N·CO·NH·N:C—C=C\  CH /CH·CH·CH3
                   CH3      O———————CO
```

Santoninazin $C_{30}H_{36}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Pernitrososantonin (S. 506) mit einer wäßr. Lösung von etwas überschüssigem Hydrazinsulfat und gefälltem Calciumcarbonat (FRANCESCONI, ANGELUCCI, *G.* **31** II, 309). — Oktaeder (aus Essigester). F: 254° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, schwer in Äther. — Zersetzt sich bei der Behandlung mit Salzsäure in Santonin und Hydrazin.

```
[            CH3                   ]
[   HC=CH\   |   /CH2\             ]
[   |      C        CH2            ]
[ —N:C—C=C\  CH /CH·CH·CH3         ]
[       CH3      O———————CO        ]2
```

Substitutionsprodukte des Santonins.

Chlorsantonin $C_{15}H_{17}O_3Cl$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen einer alkoh. Lösung von 2 g Dichlor-dihydrosantonin (S. 465) mit 5 g Anilin (RÖDIGER, Dissertation [Tübingen 1908], S. 28, 56; vgl. WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 391). Entsteht auch bei 3-stdg. Kochen von 3 g Dichlor-dihydrosantonin mit 1,8 g Ätzkali in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (R.). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 223—224°; $[\alpha]_D^{20}$: —161,2° (in 96%igem Alkohol; c = 0,2) (R.). — Entfärbt Permanganatlösung schneller als Santonin und Chlor-oxy-dihydrosantonin (Syst. No. 2531) (R.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali in Gegenwart von Diäthylamin nicht verändert (R.).

```
             CH3
  ClC=CH\   |   /CH2\
  |      C        CH2
  OC—C=C\  CH /CH·CH·CH3
     CH3      O———————CO
```

Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}O_3Cl_2$. Der unter dieser Formel von SESTINI (*Bl.* [2] **5**, 204), HELDT (*A.* **63**, 33) und WEDEKIND, KOCH (*B.* **38**, 434) beschriebenen Verbindung ist auf Grund einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 387, die Konstitution eines Dichlor-dihydrosantonins $C_{15}H_{18}O_3Cl_2$ zuzuerteilen; sie ist dementsprechend auf S. 465 abgehandelt.

Bromsantonin $C_{15}H_{17}O_3Br$. *B.* Durch Kochen von Santonindibromid $C_{15}H_{18}O_3Br_2$ (S. 503) mit Anilin in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **41**, 364; vgl. KLEIN, *B.* **25**, 3318; **40**, 940). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 212—215°. $[\alpha]_D^{20}$: —137° (in 96%igem Alkohol; c = 0,2) (WE.). — Entfärbt Permanganat schneller als Santonin und Chlor-oxy-dihydrosantonin (Syst. No. 2531) (WE.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge, auch in Gegenwart von Diäthylamin, nicht verändert (WE.).

---

[1]) So formuliert auf Grund einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 387. Die unter dem Namen „Monochlorsantonin" von WEDEKIND, KOCH, *B.* **38**, 434, 1848 (vgl. SESTINI, *Bl.* [2] **5**, 202) beschriebene Verbindung $C_{15}H_{17}O_3Cl + H_2O$ ist nach WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 388, als Chlor-oxy-dihydrosantonin (Santonin-chlorhydrin) $C_{15}H_{19}O_4Cl$ aufzufassen und ist dementsprechend unter Syst. No. 2531 behandelt.

3. ***Chromosantonin*** $C_{15}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel[1])[2]). *B.* Bei der Einw. des Sonnenlichts auf Santonin (S. 499) oder Lösungen von Santonin (TROMMSDORFF, *A.* 11, 203; HELDT, *A.* 63, 20; MONTEMARTINI, *G.* 32 I, 325). — Gelb. Ein durch 6-stündiges Belichten von Santonin erhaltenes Präparat schmolz bei 162—165°, ein durch 15-tägiges Belichten erhaltenes erweichte bei 135° und schmolz bei 155° (Mo.). 100 ccm 99,8%iger Alkohol lösen bei 15° 3,1 g (Mo.). Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: Mo. Ist schwächer linksdrehend als Santonin (Mo.). — Zur Frage der Rückverwandlung von Chromosantonin in Santonin durch Lösungsmittel vgl. Mo.; PIUTTI, *R. A. L.* [5] 22 II, 203. Einw. von Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung: Mo. Durch tagelange Einw. von salzsaurer Zinnchlorürlösung auf Chromosantonin im Dunkeln bei 10° erhält man d-santonige Säure (Bd. X, S. 317) (Mo.). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Santonon $C_{30}H_{34}O_4$ (Syst. No. 2770) und eine Verbindung $C_{30}H_{34}O_4$ (s. u.) (Mo.). Einmonatige Einw. von konz. Salzsäure im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur führt zu Desmotropochromosantonin (Syst. No. 2511) (Mo.). Bei 48-stündigem Kochen mit heißgesättigtem Barytwasser bildet sich Santonsäure (Bd. X, S. 804)[4]) (Mo.). Durch Versetzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Chromosantonin mit Kalkmilch und Kochen bis zum Verschwinden der Rotfärbung erhält man das Calciumsalz der Chromosantoninsäure (Bd. X, S. 964) (Mo.). Reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin in warmer alkoh. Lösung in Gegenwart von gefälltem Calciumcarbonat unter Bildung des Chromosantoninoxims (s. u.), mit Phenylhydrazin in Essigsäure unter Bildung des Chromosantoninphenylhydrazons (s. u.) (Mo.).

Formel: $HC{=}CH{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH_2){-}$ … $OC{-}C(CH_3){=}C{-}CH{-}CH{\cdot}CH{\cdot}CH_3(?)$; $O{-}CO$

Verbindung $C_{30}H_{34}O_4$. Das Molekulargewicht ist auf kryoskopischem Wege bestimmt (MONTEMARTINI, *G.* 32 I, 351). — *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub in 50%iger Essigsäure auf Chromosantonin, neben Santonon $C_{30}H_{34}O_4$ (Syst. No. 2770) (M., *G.* 32 I, 350). — Nadeln. F: 239°.

Chromosantoninoxim $C_{15}H_{19}O_3N = C_{15}H_{18}O_2{:}N{\cdot}OH$. *B.* Neben anderen Produkten durch 7-stündiges Kochen von 20 g Chromosantonin mit 16 g salzsaurem Hydroxylamin, 15 g gefälltem Calciumcarbonat und 200 g 90 vol.-%igem Alkohol, Filtrieren und Versetzen mit 800 ccm siedendem Wasser (MONTEMARTINI, *G.* 32 I, 335). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 214—216°. Ist schwächer linksdrehend als Santoninoxim. — Geht durch Umkrystallisieren in Santoninoxim (S. 506) über[2]).

Acetat $C_{17}H_{21}O_4N = C_{15}H_{18}O_2{:}N{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chromosantoninoxim mit 5 Tln. Acetanhydrid auf ca. 100° (MONTEMARTINI, *G.* 32 I, 338). — Gelbe Krystalle. Rhombisch (ZAMBONINI, *G.* 32 I, 338). Schwärzt sich beim Erhitzen und schmilzt dann bei 200—201°.

Chromosantoninphenylhydrazon $C_{21}H_{24}O_2N_2 = C_{15}H_{18}O_2{:}N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$. *B.* Aus 5 g Chromosantonin und 5 ccm Phenylhydrazin in 60 ccm 98%iger Essigsäure (MONTEMARTINI, *G.* 32 I, 341). — Rötlichgelbe Krystallkrusten. F: 220°. In der Kälte fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Geht durch mehrmaliges Umkrystallisieren in das Phenylhydrazon des Santonins (S. 506) über[2]).

4. ***Metasantonin*** $C_{15}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_{13}H_{12}O({:}O)_2$[3]). Zur Bezeichnung vgl. FRANCESCONI, *G.* 25 II, 464. — *B.* Man erwärmt 1 Tl. Santonsäure (Bd. X, S. 804)[4]) oder Metasantonsäure (Bd. X, S. 811)[4]) 3 Stunden mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser (CANNIZZARO, VALENTE, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] 3, 242, 243; vgl. FRANCESCONI, *G.* 25 II, 464). — Krystalle (aus Äther oder Alkohol). F: 137° (CAN., V.; F., *G.* 29 II, 235). D_4^{20}: 1,046 (CARNELUTTI, NASINI, *G.* 10, 528, 538; *B.* 13, 2210). Löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther (CAN., V.); unlöslich in

---

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von WEDEKIND. Dementsprechend würde die im Bd. X, S. 964 aufgeführte Chromosantoninsäure die nebenstehende Formel besitzen.

Formel: $HC{=}CH{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH_2){-}$ … $OC{-}C(CH_3){=}C{-}CH(OH){-}CH{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO_2H$

[2]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der, 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von PIUTTI, *R. A. L.* [5] 22 II, 203 ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß Chromosantonin mehr oder weniger stark durch unverändertes Santonin verunreinigt ist.

[3]) Die von FRANCESCONI, *G.* 29 II, 194, 235, für Metasantonin aufgestellte Konstitution (s. nebenstehende Formel) ist nach den neueren Untersuchungen über die Konstitution des Santonins (vgl. die Fußnote auf S. 499) unhaltbar geworden.

Formel: $H_2C{-}C(CH_3){-}CH{-}CH_2{-}C{-}O$; $OC{-}C(CH_3){-}CH{-}CH_2{-}C{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO$

[4]) Vgl. die Fußnote 1 auf S. 500.

heißen Alkalicarbonatlösungen (F., *G.* **25** II, 464). $[\alpha]_D^{18}$: —223,5° (in Chloroform; p = 1,04) (CAR., N.); $[\alpha]_D$: —209° (in Chloroform) (F., *G.* **29** II, 235). — Wird durch Einw. von rauchender Salzsäure nicht verändert (F., *G.* **25** II, 464; **29** II, 235). Beim Lösen in Alkalilauge entsteht Metasantonsäure (CAN., V.). Bildet beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Calciumcarbonat in alkoh. Lösung das entsprechende Oxim (F., *G.* **25** II, 465).

Oxim $C_{15}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C_{13}H_{12}O(:O):N\cdot OH$. *B.* Durch 3-stündiges Erwärmen von 25 g Metasantonin mit 12,5 g salzsaurem Hydroxylamin in 500 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser bei Gegenwart von 12,5 g Calciumcarbonat auf dem Wasserbad (FRANCESCONI, *G.* **25** II, 465). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 100°. F: 220°. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in warmem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther; löslich in Alkalicarbonaten in der Wärme. $[\alpha]_D^{18}$: —377° (1,7%ige Lösung in Alkohol). — Beim Behandeln mit Zinkstaub + Salzsäure entsteht Dihydrometasantonin (S. 466). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht Metasantonin.

5. ***„α-Metasantonin"*** $C_{15}H_{18}O_3$ und ***„β-Metasantonin"*** $C_{15}H_{18}O_3$ s. Bd. X, S. 805.

6. ***Santonid*** $C_{15}H_{18}O_3$ und ***Parasantonid*** $C_{15}H_{18}O_3$ s. Bd. X, S. 806.

7. Ein weiteres, dem Santonin isomeres ***Lacton*** $C_{15}H_{18}O_3$ s. im Artikel Artemisin, Syst. No. 4865.

8. 4.6-Dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-2-p-tolyl-pyrantetrahydrid $C_{16}H_{20}O_3$ = $(CH_3)_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2$ / $OC—O—CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluylaldehyd auf das Reaktionsprodukt aus Magnesium und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Äther; nach beendeter Reaktion wird mit Wasser zersetzt (ZELTNER, REFORMATSKI, Ж. **38**, 109; Z., *B.* **41**, 593; *J. pr.* [2] **78**, 97, 109). — Nadeln (aus Äther). F: 138—139°.

9. 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-oktahydroxanthen $C_{17}H_{22}O_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus Methylen-bis-dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 888) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder durch Kochen mit Acetanhydrid (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 372). — Prismen (aus Alkohol). F: 171°.

$H_2C{<}^{CO}{>}C{<}^{CH_2}{>}C{<}^{CO}{>}CH_2$ / $(CH_3)_2C—CH_2—C—O—C—CH_2—C(CH_3)_2$

10. 1.8-Dioxo-3.3.6.6.9-pentamethyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.3.6.6.9-pentamethyl-oktahydroxanthen $C_{18}H_{24}O_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 0,8 g Acetaldehyd, 5 g Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und 10 ccm Eisessig 8 Stunden im Wasserbad (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 373). — Tafeln oder sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F: 174°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

$H_2C{<}^{CO}{>}C{<}^{CH(CH_3)}{>}C{<}^{CO}{>}CH_2$ / $(CH_3)_2C—CH_2—C—O—C—CH_2—C(CH_3)_2$

11. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{26}O_3$.

1. ***1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-äthyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-äthyl-oktahydroxanthen*** $C_{19}H_{26}O_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus Propionaldehyd, Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und Eisessig durch mehrstündiges Erwärmen im Wasserbad (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 373). — Prismen (aus Alkohol). F: 139°.

$H_2C{<}^{CO}{>}C{<}^{CH(C_2H_5)}{>}C{<}^{CO}{>}CH_2$ / $(CH_3)_2C—CH_2—C—O—C—CH_2—C(CH_3)_2$

2. ***1.8-Dioxo-3.3.6.6.9.9-hexamethyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.3.6.6.9.9-hexamethyl-oktahydroxanthen*** $C_{19}H_{26}O_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 5 g Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559), 20 ccm Aceton, 20 ccm Eisessig und 4 ccm Acetanhydrid etwa 40 Stunden im Rohr auf 100° (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 374). — Krystalle (aus Alkohol). F: 245°. Bleibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° fast unverändert.

$H_2C{<}^{CO}{>}C{<}^{C(CH_3)_2}{>}C{<}^{CO}{>}CH_2$ / $(CH_3)_2C—CH_2—C—O—C—CH_2—C(CH_3)_2$

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-phenyl-furandihydrid, Phenylmaleinsäureanhydrid*** $C_{10}H_6O_3$ = HC═C·C_6H_5 / OC·O·CO. *B.* s. bei Phenylmaleinsäure, Bd. IX, S. 891. — Nädelchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 119—119,5°; schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht in Äther und Chloroform (ALEXANDER, *A.* 258, 77). — Gibt mit kaltem Wasser Phenylmaleinsäure (A.).

2. ***2.6¹-Dioxo-6-methyl-[1.2-chromen], 6-Formyl-cumarin***, Cumarin-aldehyd-(6) $C_{10}H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 1,5 g 6-Oxymethyl-cumarin (Syst. No. 2511) mit 0,75 g Chromsäure in Eisessig (STOERMER, OETKER, *B.* 37, 195). — Nadeln (aus verd. Alkohol) von schwachem Geruch. F: 187°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Cumarin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 2619).

[Formel: OHC·C₆H₃ mit CH═CH / O—CO Ring]

Oxim $C_{10}H_7O_3N = C_9H_5O_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 6-Formyl-cumarin mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoholisch-wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (ST., OE., *B.* 37, 196). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 223°.

Semicarbazon $C_{11}H_9O_3N_3 = C_9H_5O_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Formyl-cumarin in Alkohol mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetatlösung auf dem Wasserbad (ST., OE., *B.* 37, 196). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). Sintert bei 305°, schmilzt nicht bis 320°.

3. ***2.3-Oxido-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)***, Diketotetrahydronaphthylenoxyd $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CO\cdot CH}>O$. *B.* Man verreibt 1 Tl. reines α-Naphthochinon mit 30 Tln. Chlorkalklösung (3,5—4% HOCl) und läßt einen Tag stehen (ZINCKE, *B.* 25, 3602; ZINCKE, WIEGAND, *A.* 286, 71). — Nadeln (aus Alkohol oder 50%iger Essigsäure), Prismen (aus Benzol-Benzin). F: 136° (Z.; Z., W.). Löst sich in etwa 60 Tln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur; ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Äther, Benzin und Wasser (Z.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° entsteht Isonaphthazarin (Bd. VIII, S. 411) (Z.). Natronlauge erzeugt 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) (Z.). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure entsteht 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 304) (Z.). Gibt mit Zinnchlorür und wenig Salzsäure 3-Chlor-1.2.4-trioxy-naphthalin (Nadeln; F: 142—143°) (Z.). Verbindet sich mit Anilin in alkoh. Lösung zu 3-Anilino-2-oxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. XIV, S. 258) und 3-Anilino-

[Formeln I (mit HO·, OH, NH, NH), II (mit HO·, OH, N, N), III (mit N, N, N, N)]

2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 260); in essigsaurer Lösung erhält man als Hauptprodukt 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), als Nebenprodukte 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XIV, S. 163) und (nach Oxydation mit Eisenchlorid) 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 223) (Z.; Z., W.). Diketotetrahydronaphthylenoxyd liefert in alkoh. Lösung mit o-Toluidin 3-o-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 260); analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin und mit α-Naphthylamin; mit β-Naphthylamin entsteht 3-β-Naphthylamino-2-oxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. XIV, S. 258) neben 3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 260) (Z., W.). Gibt bei längerem Kochen mit o-Phenylendiamin in Alkohol das Dioxy-ang.-naphthophenazindihydrid der Formel I (Syst. No. 3540), das Dioxy-ang.-naphthophenazin der Formel II (Syst. No. 3541) und das Naphthodiphenazin der Formel III (Syst. No. 4034), bei kurzer Einw. nur die Verbindungen I und III (Z., W.). Liefert in heißer essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin 4-Benzolazo-1.2-dioxy-naphthalin (Bd. XVI, S. 198) (Z., W.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-4-phenyl-[1.2-pyran]-dihydrid, [β-Phenyl-glutaconsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_8O_3$ = $H_2C \cdot C(C_6H_5):CH$ / OC——O——CO. *B.* Aus β-Phenyl-glutaconsäure (Bd. IX, S. 902) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Feist, Pomme, *A.* **370**, 74) oder beim Schütteln (F., P.) oder Erhitzen (Buchner, Schröder, *B.* **35**, 787) mit Acetylchlorid. — Blättchen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 197—199° unter Braunfärbung (B., Sch.); bräunt sich bei 197° und schmilzt bei 206° (F., P.). Krystallisiert aus heißer Sodalösung unverändert aus (B., Sch.). — Gibt beim Stehenlassen (F., P.) oder Kochen (B., Sch.) mit Natronlauge β-Phenyl-glutaconsäure. Liefert mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Casein β-Phenyl-glutaconsäure-monoamid (Bd. IX, S. 902) (F., P.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur β-Phenyl-glutaconsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 315), beim Erhitzen auf 130° β-Phenyl-glutaconsäure-anil (Syst. No. 3222) (F., P.).

2. ***2.5-Dioxo-3-benzyl-furandihydrid, Benzylmaleinsäureanhydrid, [γ-Phenyl-citraconsäure]-anhydrid*** $C_{11}H_8O_3$ = $HC{=\!=}C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot CO$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Phenylitaconsäure (Bd. IX, S. 899) unter vermindertem Druck auf 180—185°, neben [γ-Phenyl-itaconsäure]-anhydrid (s. u.), sowie beim Erhitzen von [γ-Phenyl-itaconsäure]-anhydrid auf 180° (Fittig, Brooke, *A.* **305**, 21, 23). — Säulen (aus Äther). Monoklin prismatisch (F., B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 637, 645). F: 60—61° (F., B.). Leicht löslich in Benzol, warmem Äther und siedendem Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in siedendem Ligroin (F., B.). — Lagert sich beim Erhitzen in [γ-Phenyl-itaconsäure]-anhydrid um (F., B.). Gibt mit Wasser bei 62—63° Phenylcitraconsäure (Bd. IX, S. 901) (F., B.).

3. ***2.5-Dioxo-3-benzal-furantetrahydrid, Benzalbernsteinsäureanhydrid*** $C_{11}H_8O_3$ = H_2C——$C:CH \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot CO$.

a) ***[γ-Phenyl-itaconsäure]-anhydrid, Phenylitaconsäureanhydrid*** $C_{11}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Stobbe, Horn, *B.* **41**, 3983. — *B.* Beim Erhitzen von Phenylitaconsäure (Bd. IX, S. 899) unter vermindertem Druck auf 180—185°, neben wenig [γ-Phenyl-citraconsäure]-anhydrid (s. o.) (Fittig, Brooke, *A.* **305**, 21). Aus Phenylitaconsäure durch Einw. von kaltem Acetylchlorid (Stobbe, Naoúm, *B.* **41**, 4354). — Blättchen (aus Chloroform). Monoklin prismatisch (F., B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 637, 645). Schmilzt bei 164—166° (St., N.; F., B.) unter Bildung von Phenylcitraconsäureanhydrid und geringer Zersetzung (F., B.). Sehr wenig löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, löslich in ca. 9 Tln. siedendem Benzol, in ca. 200 Tln. siedendem Äther (F., B.). — Gibt beim Kochen mit Wasser Phenylitaconsäure (F., B.). Über Bildung eines farbigen Zwischenprodukts bei der Hydrolyse durch alkoh. Natronlauge vgl. St., *B.* **41**, 3722. Durch Kochen mit Alkohol entsteht Phenylitacon-a-äthylestersäure (Bd. IX, S. 900) (St., N.).

[Formel: H_2C——$C{=\!=}C(C_6H_5)(H)$ / $OC \cdot O \cdot CO$]

b) ***Iso-[γ-phenyl-itaconsäureanhydrid], „Phenylaticonsäureanhydrid“*** $C_{11}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Stobbe, Horn, *B.* **41**, 3983. — *B.* Beim Erhitzen von „Phenylaticonsäure“ (Bd. IX, S. 900) im Vakuum auf 160—175° (Fittig, Brooke, *A.* **305**, 38). — Nadeln (aus Äther + Chloroform). F: 138—140°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther (F., B.).

[Formel: H_2C——$C{=\!=}C(H)(C_6H_5)$ / $OC \cdot O \cdot CO$]

4. ***2.3[1]-Dioxo-3-äthyl-[1.2-chromen], 3-Acetyl-cumarin*** $C_{11}H_8O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH:C \cdot CO \cdot CH_3}_{O——CO}$. *B.* Äquivalente Mengen Salicylaldehyd und Acetessigester werden mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt (Rap, *G.* **27** II, 498) oder unter Kühlung mit Piperidin versetzt (Knoevenagel, *B.* **31**, 732). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Wasser). F: 123—124° (R.), 120° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (R.), schwer löslich in Äther (Widman, *B.* **35**, 1156), löslich in heißem Ligroin, Alkohol, Eisessig, leicht löslich in heißem Benzol (K.) und in Chloroform (W., *B.* **35**, 1156). — Löslich in verd. Alkalilauge unter Gelbfärbung (W., *B.* **35**, 1153; vgl. W., *B.* **51** [1919], 1212) und aus dieser Lösung durch verd. Schwefelsäure wieder fällbar (K.; W., *B.* **35**, 1154; vgl. *B.* **51** [1919], 1213). Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Salicylaldehyd (K.; W., *B.* **35**, 1153) und α-Salicylal-acetessigsäure (Bd. X, S. 966) (W.). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 4-Brom-3-acetyl-cumarin (R.). Liefert mit Jod und Kalilauge Jodoform (R.).

Oxim $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH:C\cdot C(CH_3):N\cdot OH\\ O\text{—}CO\end{matrix}$. *B.* Aus konz. Lösungen von 3-Acetylcumarin in Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 733). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°. Löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol. Wird durch siedende verdünnte Salzsäure in die Komponenten gespalten.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH:C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ O\text{—}CO\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Acetylcumarin in Alkohol und Phenylhydrazin in Eisessig (RAP, *G.* 27 II, 500; KNOEVENAGEL, *B.* 31, 733). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (K.), 181—182° (R.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (K.). Bildet mit heißer konzentrierter Salzsäure eine blutrote Lösung, die beim Erkalten eine Verbindung vom Schmelzpunkt 152° abscheidet (K.). — Natriumsalz. Hygroskopische Nadeln. F: 160°; unlöslich in Natronlauge (K.).

4-Brom-3-acetyl-cumarin $C_{11}H_7O_3Br = C_6H_4\langle\begin{matrix}CBr:C\cdot CO\cdot CH_3\\ O\text{—}CO\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Acetylcumarin und Brom in Schwefelkohlenstoff (RAP, *G.* 27 II, 500). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 161—162° und zersetzt sich bei 166°. Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali Salicylsäure.

5. ***3.1²-Dioxo-1-propyliden-phthalan, 3-Acetonyliden-phthalid*** $C_{11}H_8O_3 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\text{———}\\ C(:CH\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}\rangle O$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phthalylacetylaceton (S. 571) und Eingießen der erhaltenen gelben Lösung in Eiswasser (BÜLOW, DESENISS, *B.* 39, 2279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183°. Schwer löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure; unlöslich in kalten Alkalien. — Methylalkoholische Natriummethylatlösung bewirkt Umlagerung zu $\alpha.\gamma$-Diketo-β-acetyl-hydrinden (Bd. VII, S. 868).

6. ***[1-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_{11}H_8O_3 = H_2C\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\cdot CO\\ CH\text{——}CO\end{matrix}\rangle O$. *B.* Man kocht α-Phenyl-α-carboxy-aconitsäure-tetraäthylester (Bd. IX, S. 1001) mit alkoh. Kali, destilliert den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und setzt verd. Schwefelsäure zu (RUHEMANN, *Soc.* 81, 1215). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in heißem Wasser mit saurer Reaktion, beim Abkühlen scheidet sich unverändertes Anhydrid ab. Bei Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung entsteht die hochschmelzende Form der α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäure (Bd. IX, S. 880).

7. ***[3-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_{11}H_8O_3 = C_6H_5\cdot HC\langle\begin{matrix}CH\cdot CO\\ CH\cdot CO\end{matrix}\rangle O$. *B.* Bei der Destillation der 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 903) im Vakuum (BUCHNER, DESSAUER, *B.* 25, 1153; vgl. B., *B.* 21, 2646). — Krystalle (aus siedendem Äther). F: 134°; Kp_{190}: 282° (B.).

8. ***Lacton der [3-Oxy-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure*** $C_{11}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (STOBBE, HORN, *B.* 41, 3987). — *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei mehrstündiger Einw. von 99%iger Schwefelsäure auf „Phenylaticonsäure" (Bd. IX, S. 900) bei höchstens —5° (ST., H., *B.* 41, 3985, 3987). — Nadeln (aus Äther). F: 123°. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform. Die gelbe Lösung in 10%iger Natronlauge liefert beim Ansäuern Indonylessigsäure (Bd. X, S. 742).

[Formel: C_6H_4-Ring mit CO—CH—CH_2 / CH—O—CO]

3. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-4-benzal-pyrantetrahydrid, [β-Benzal-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{12}H_{10}O_3 = \begin{matrix}H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ OC\text{———}O\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Man läßt Benzaldehyd und Tricarballylsäuretriäthylester in absol. Äther bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat 30 Tage stehen, zersetzt mit angesäuertem Wasser, verseift das entstandene Estergemisch durch

Kochen mit Alkalilauge, säuert an und destilliert das [β-Benzal-glutarsäure]-anhydrid mit Wasserdampf über (H. A. Müller, *B.* **39**, 3590). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Petroläther). F: 44—45°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert mit Alkalien Salze der β-Benzal-glutarsäure (Bd. IX, S. 906). Gibt beim Erhitzen mit Anilin [β-Benzal-glutarsäure]-anil (Syst. No. 3222).

2. ***5-Oxo-2-phenacyl-furan-dihydrid-(2.5),γ-Phenacyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton***
$C_{12}H_{10}O_3$ = HC═CH / OC·O·CH·CH_2·CO·C_6H_5.

3.4-Dichlor-5-oxo-2-phenacyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dichlor-γ-phenacyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{12}H_8O_3Cl_2$ = ClC═CCl / OC·O·CH·CH_2·CO·C_6H_5. *B.* Man kondensiert Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) mit Acetophenon mittels verd. Natronlauge und säuert die Lösung der entstandenen, nicht näher beschriebenen α.β-Dichlor-γ-phenacal-crotonsäure C_6H_5·CO·CH:CH·CCl:CCl·CO_2H an (Dieckmann, Platz, *B.* **37**, 4641). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121—122°.

3.4-Dibrom-5-oxo-2-phenacyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Dibrom-γ-phenacyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton $C_{12}H_8O_3Br_2$ = BrC═CBr / OC·O·CH·CH_2·CO·C_6H_5. *B.* Aus dem Natriumsalz der α.β-Dibrom-γ-phenacal-crotonsäure (Bd. X, S. 742) beim Ansäuern (D., P., *B.* **37**, 4641). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168°.

3. ***[δ-Phenyl-γ-butylen-α.β-dicarbonsäure]-anhydrid, Styrylbernsteinsäureanhydrid*** $C_{12}H_{10}O_3$ = H_2C——CH·CH:CH·C_6H_5 / OC·O·CO. *B.* Durch Kochen der Styrylbernsteinsäure (Bd. IX, S. 904) mit Acetylchlorid (Thiele, Meisenheimer, *A.* **306**, 255). — Pulver (aus Benzol-Petroläther). F: 116°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4. ***2.5-Dioxo-3-[α-methyl-benzal]-furantetrahydrid, [α-Methyl-benzal]-bernsteinsäureanhydrid*** $C_{12}H_{10}O_3$ = H_2C——C:C(CH_3)·C_6H_5 / OC·O·CO.

a) ***Niedrigerschmelzende Form, [γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Stobbe, *B.* **37**, 1619. — *B.* Aus γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 906) und frisch destilliertem Acetylchlorid in der Kälte (Stobbe, *A.* **308**, 121). Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure auf γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure oder auf ihren Diäthylester (St., *B.* **37**, 1622). — Nadeln oder Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff), Spieße (aus absol. Alkohol). Rhombisch (Reinisch, *A.* **308**, 122). F: 114° (St., *A.* **308**, 121). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol (St., *A.* **308**, 122); leicht löslich in 40 Tln. Schwefelkohlenstoff (St., *A.* **308**, 138). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (St., *A.* **380** [1911], 37). — Gibt bei kurzem Kochen mit Wasser γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure (St., *A.* **308**, 123). Über Bildung eines farbigen Zwischenprodukts bei der Hydrolyse durch alkoh. Natronlauge vgl. St., *B.* **41**, 3721, 3724.

[Formel: C_6H_5 / H_2C——C═C / OC·O·CO CH_3]

b) ***Höherschmelzende Form, Iso-[(γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure)-anhydrid]*** $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Stobbe, *B.* **37**, 1619. — *B.* Durch Auflösen der Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] (Bd. IX, S. 907) in der 3-fachen Menge kaltem Acetylchlorid (St., *A.* **308**, 137). — Monokline (Reinisch, *A.* **308**, 138) Krystalle (aus Acetylchlorid), rhombische (R., *A.* **308**, 138) Täfelchen (aus Chloroform). F: 138° (St., *A.* **308**, 137). In Acetylchlorid und Äther schwieriger löslich als [γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure]-anhydrid (s. o.); löslich in ca. 400 Tln. Schwefelkohlenstoff (St., *A.* **308**, 137). — Ist gegen kaltes Wasser ziemlich beständig, wird durch siedendes Wasser schnell in Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] übergeführt (St., *A.* **308**, 138). Über Bildung eines farbigen Zwischenprodukts bei der Hydrolyse durch alkoh. Natronlauge vgl. St., *B.* **41**, 3721, 3724.

[Formel: CH_3 / H_2C——C═C / OC·O·CO C_6H_5]

5. ***5.4[1]-Dioxo-4-äthyl-2-phenyl-furan-dihydrid-(4.5),γ-Phenyl-α-acetyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** bezw. ***4[1]-Oxy-5-oxo-2-phenyl-4-äthyliden-furandihydrid, γ-Phenyl-α-[α-oxy-äthyliden]-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{12}H_{10}O_3$ = CH_3·CO·HC——CH / OC·O·C·C_6H_5 bezw. CH_3·C(OH):C——CH / OC·O·C·C_6H_5, „Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure". *B.* Aus α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) bei der Einw.

von alkoh. Kalilauge (PAAL, B. 16, 2869; 17, 916, 2758) oder von Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung (BORSCHE, SPANNAGEL, A. 331, 305; BORSCHE, FELS, B. 39, 1814). In geringer Menge, neben 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2578), auch bei der trocknen Destillation von α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (B., F.). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 112—113° (B., F.), 113—114° (P., B. 17, 916). Krystallisiert aus verd. Alkohol in wasserhaltigen Nadeln, die bei 115—120° (P., B. 17, 916), bei 120° (B., F.) schmelzen, an der Luft verwittern (P., B. 17, 916) und im Vakuumexsiccator in die wasserfreie Form übergehen (B., F.). Zersetzt sich beim Aufbewahren; ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (B., F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure, schwer in Schwefelkohlenstoff (P., B. 17, 916) und Petroläther (B., F.); löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten (B., F.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur (B., F.). Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die beim Stehen in Rot übergeht (B., F.). Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Benzoesäure, Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert (P., B. 17, 917). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Druckrohr eine bei 220° siedende Verbindung (P., B. 17, 917). Addiert in essigsaurer Lösung Brom (P., B. 17, 917). Wird beim Kochen mit 2%iger Natronlauge nicht verändert (B., F.). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(3) (P., B. 17, 2762). Liefert in Sodalösung mit salzsaurem Hydroxylamin 3-Methyl-4-[β-oximino-β-phenyl-äthyl]-isoxazolon-(5) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot HC & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (P., B. 17, 2761; vgl. B., F.). Wird beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Druckrohr auf 200° in α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester zurückverwandelt (B., F.). Liefert in alkoh. Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff eine ölige Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ [2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester?] (P., B. 17, 917; vgl. P., B. 17, 2764). Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin 4¹-Benzoyloxy-5-oxo-2-phenyl-4-äthyliden-furandihydrid (Syst. No. 2512) (B., F.). Liefert beim Kochen mit Anilin β-[α-Phenylimino-äthyl]-N.α'-diphenyl-α-pyrrolon $\begin{matrix} CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot HC & \text{——} & CH \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3222) (B., F.). — $NH_4C_{12}H_9O_3$. Krystalle (P., B. 17, 917). — $KC_{12}H_9O_3$. Nadeln (aus Alkohol) (P.). — Phenylhydrazinsalz $C_{12}H_{10}O_3 + C_6H_8N_2$. Krystalle. F: 110—111° (B., F.).

Phenylhydrazon des γ-Phenyl-α-acetyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlactons $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7O_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus dem Phenylhydrazinsalz des γ-Phenyl-α-acetyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlactons (S. 513) durch Erwärmen mit Alkohol auf dem Wasserbade (BORSCHE, FELS, B. 39, 1817; vgl. PAAL, B. 17, 2762). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 168°; ziemlich unbeständig (B., F.).

Semicarbazon des γ-Phenyl-α-acetyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlactons $C_{13}H_{13}O_3N_3 = C_{10}H_7O_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. B. Aus γ-Phenyl-α-acetyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton in kaltem Alkohol mit der berechneten Menge salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (BORSCHE, FELS, B. 39, 1818). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 264° (Zers.). Schwer löslich.

6. ***2.3¹-Dioxo-5-methyl-3-äthyl-[1.2-chromen], 5-Methyl-3-acetyl-cumarin*** $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 12-stdg. Einwirkung von 5 g 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 97) auf 5,5 g Acetessigester in Gegenwart von einem Tropfen Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (CHUIT, BOLSING, Bl. [3] 35, 87). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol.

Oxim $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_7O_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. B. Aus 5-Methyl-3-acetyl-cumarin in Alkohol und Hydroxylaminhydrochlorid in wenig Wasser (CH., B., Bl. [3] 35, 87). — Nadeln. F: 214° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

7. ***2.3¹-Dioxo-6-methyl-3-äthyl-[1.2-chromen], 6-Methyl-3-acetyl-cumarin*** $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 6-stdg. Einw. von 55 g 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) auf 55 g Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von 1 Tropfen Piperidin (CH., B., Bl. [3] 35, 89). — Gelbliche, geruchlose Blättchen (aus Alkohol). F: 128—128,4°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_7O_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. B. Aus 6-Methyl-3-acetyl-cumarin in Alkohol und Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser auf dem Wasserbad (CH., B., Bl. [3] 35, 90). — Gelbliches Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 219° (Zers.); schwärzt sich bereits vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7O_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Methyl-3-acetyl-cumarin und Phenylhydrazin in Alkohol (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 90). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Alkohol.

Semicarbazon $C_{13}H_{13}O_3N_3 = C_{10}H_7O_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Methyl-3-acetyl-cumarin in Alkohol und salzsaurem Semicarbazid in Wasser beim Erwärmen (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 90). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 211° (Schwärzung). Fast unlöslich in Alkohol und Essigester.

8. ***2.3¹-Dioxo-7-methyl-3-äthyl-[1.2-chromen], 7-Methyl-3-acetyl-cumarin*** $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 12-stdg. Einw. von 5 g 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) auf 5,5 g Acetessigester in Gegenwart von 1 Tropfen Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 84). — Geruchlose Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol.

Oxim $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_7O_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 7-Methyl-3-acetyl-cumarin und Hydroxylaminhydrochlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 85). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (Zers.); schwärzt sich bereits vor dem Schmelzen. Schwer löslich in heißem Alkohol.

9. ***2.3¹-Dioxo-8-methyl-3-äthyl-[1.2-chromen], 8-Methyl-3-acetyl-cumarin*** $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 12-stdg. Kochen von je 16 g 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) und Acetessigester in Gegenwart von 2 Tropfen Piperidin (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 80). — Gelbliche, geruchlose Nadeln (aus Alkohol). F: 125,8° bis 126,2°. Leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Benzol, schwer in heißem Petroläther, fast unlöslich in kaltem Petroläther und Wasser.

Oxim $C_{12}H_{11}O_3N = C_{10}H_7O_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 8-Methyl-3-acetyl-cumarin und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 81). — Gelbliche Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 212—213° (Zers.); schwärzt sich bereits vor dem Schmelzen.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7O_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-Methyl-3-acetyl-cumarin und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 80). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 168—169°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol.

Semicarbazon $C_{13}H_{13}O_3N_3 = C_{10}H_7O_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 8-Methyl-3-acetyl-cumarin und salzsaurem Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung in der Wärme (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 81). — Gelbliche Krystalle (aus Nitrobenzol). Schwärzt sich bei 220° und schmilzt bei 224—225° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Alkohol.

10. ***[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid***

$$C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{matrix} \right\rangle O.$$

B. Durch Schmelzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (Bd. IX, S. 908) (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 450). Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-tetracarbonsäure-(2.2.3.3) (Bd. IX, S. 1002) (B., P.; PERKIN, *Soc.* **53**, 12). — Prismen (aus Äther). F: 184°; schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser; in heißem Wasser langsam löslich unter Bildung von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (B., P.; P.). Liefert beim Leiten der Dämpfe durch ein glühendes Rohr Naphthalin (B., P.; P.).

11. ***Lacton der [3-Oxy-3-methyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure*** $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] (Bd. IX, S. 907), neben Methylindonylessigsäure (Bd. X, S. 743) (STOBBE, *B.* **37**, 1620). — Krystalle (aus Äther). F: 179,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei Einw. von Basen die Salze der Methylindonylessigsäure.

Semicarbazon $C_{13}H_{13}O_3N_3 = C_{12}H_{10}O_2:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der [3-Oxy-3-methyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure und salzsaurem Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung (ST., *B.* **37**, 1622). — Nädelchen. F: 258—259° (Zers.).

12. *[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)]-anhydrid, Tetrahydronaphthalsäureanhydrid* $C_{12}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)[1]) auf 190—195° (ZENGELIS, *B.* 27, 2695). Beim Erwärmen von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)[1]) mit Acetylchlorid (Z.). — Krystalle (aus Benzol). F: 119,5°; zersetzt sich bei 280° (Z.).

4. 2.6-Dioxo-4-styryl-pyrantetrahydrid, [β-Styryl-glutarsäure]-anhydrid, „Cinnamenylglutarsäureanhydrid" $C_{13}H_{12}O_3$ = $H_2C\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$ / OC——O——CO. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von β-Styryl-glutarsäure (Bd. IX, S. 909) mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, GROEBEL, *A.* 345, 212). — Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 135°, schmilzt bei 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol. Unlöslich in kalter Sodalösung; zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Sodalösung.

5. 2.5-Dioxo-3-cuminal-furantetrahydrid, Cuminalbernsteinsäureanhydrid, [γ-(4-Isopropyl-phenyl)-itaconsäure]-anhydrid $C_{14}H_{14}O_3$ = H_2C——$C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Beim Erwärmen von Cuminalbernsteinsäure (Bd. IX, S. 911) mit Acetylchlorid (STOBBE, *A.* 380, 70). — Schuppen (aus Petroläther). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Phenyl-α-furyl-diketon, Benzfuril $C_{12}H_8O_3$ = HC——CH / $HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Benzfuroin (Syst. No. 2512) mit alkal. Kupferlösung (E. FISCHER, *A.* 211, 229). — Gelbe Nadeln. F: 41°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Addiert Brom unter Bildung von Benzfuriltetrabromid (S. 497). Löst sich in verd. Alkalien in der Wärme unter Bildung von Benzfurilsäure $(OC_4H_3)(C_6H_5)C(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2614).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_3$.

1. *Benzoyl-furfuroyl-methan* $C_{13}H_{10}O_3$ = HC——CH / $HC\cdot O\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Brenzschleimsäure-äthylester und Acetophenon in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (SEMMLER, ASCHER, *B.* 42, 2359). — F: 69°. Kp_{11}: 194—196°. Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. — Gibt mit Natriumamalgam und verd. Essigsäure das Diacetylderivat des α-Phenyl-α'-[α-furyl]-trimethylenglykols (S. 160).

Monoxim $C_{13}H_{11}O_3N = C_{13}H_{10}O_2:N\cdot OH$. *B.* Neben dem Dioxim durch $1^1/_2$-tägiges Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzoyl-furfuroyl-methan mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natriumcarbonat auf dem Wasserbad (S., A., *B.* 42, 2359). — F: 137°. Löslich in heißem Benzol.

Dioxim $C_{13}H_{12}O_3N_2 = OC_4H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* s. o. beim Monoxim. — F: 168°; unlöslich in heißem Benzol (S., A., *B.* 42, 2359).

2. *2.5-Dioxo-3-cinnamal-furantetrahydrid, Cinnamalbernsteinsäureanhydrid, [γ-Styryl-itaconsäure]-anhydrid, „[γ-Cinnamenyl-itaconsäure]-anhydrid"* $C_{13}H_{10}O_3$ = H_2C——$C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Styryl-itaconsäure (Bd. IX, S. 914) mit Essigsäureanhydrid auf 130° (FICHTER, WALTER, *B.* 42, 4312). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 180°.

[1]) Die in Bd. IX, S. 908 als x.x.x.x-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8) aufgeführte Verbindung ist zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 775 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin-dicarbonsäure-(1.8).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***2.5¹-Dioxo-6-methyl-5-äthyl-4-phenyl-[1.2-pyran], 6-Methyl-4-phenyl-5-acetyl-pyron-(2)*** $C_{14}H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot C(C_6H_5):CH \\ CH_3\cdot C\text{——}O\text{——}CO \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetylaceton und Phenylpropiolsäureäthylester (Bd. IX, S. 634) mit Natriumäthylat auf dem Wasserbad, neben β-Phenyl-γ.γ-diacetyl-crotonsäure-äthylester (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 415). — Tafeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2. ***2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-benzyliden-furantetrahydrid, Isopropyliden-benzyliden-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Dimethyl-δ-phenyl-fulgid*** $C_{14}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}C:C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht bei der Einw. von 5 Tln. Acetylchlorid auf 1 Tl. α.α-Dimethyl-δ-phenyl-fulgensäure (Bd. IX, S. 915) in einer farblosen oder in einer gelben Form; in jedem einzelnen Versuchsfalle entsteht aber entweder nur die farblose oder nur die gelbe Form (STOBBE, LENZNER, *B.* **38**, 3895; vgl. auch ST., *A.* **380**, 28). — **Farblose Form.** Rhomboeder. F: 115—116°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Äther und kaltem Ligroin; ist schwerer löslich als die gelbe Form (ST., L.). Geht durch Belichtung sowie durch Impfen der Lösung mit gelbem Fulgid teilweise in dieses über (ST., L.). — **Gelbe Form.** Tafeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 156; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 494, 501). F: 115—116°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Ligroin; ist leichter löslich als die farblose Form (ST., L.). Absorptionsspektrum in Chloroform: ST., *A.* **349**, 367; **380**, 4. Wird beim Abkühlen auf —80° blaßgelb, beim Erwärmen auf 85—106° citronengelb; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 19). Geht bei Belichtung sowie durch Impfen der Lösung mit farblosem Fulgid teilweise in dieses über (ST., L.).

α.α-Dimethyl-δ-[4-chlor-phenyl]-fulgid $C_{14}H_{11}O_3Cl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot CH:C\text{——}C:C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOBBE, *A.* **380**, 36. — *B.* Wurde einmal in geringer Menge erhalten bei mehrstündigem Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{13}O_4Cl$ (Formel I oder II) (Syst. No. 2619)

I. $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\text{——}C:C(CH_3)_2 \\ C_6H_4Cl\cdot HC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot CH:C\text{——}CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$

mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (ST., *A.* **380**, 35). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 133°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe. Absorptionsspektrum: ST.

α.α-Dimethyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgid $C_{14}H_{11}O_5N = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C:C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 915) durch Kochen mit Acetylchlorid (ST., LEUNER, *B.* **39**, 295). — Krystallisiert aus Benzol in hellgelben Schuppen mit $^1/_2$ C_6H_6 (ST., L.). Monoklin(?) (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 159; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 494, 501). F: 155° (Zers.) (ST., L.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther (ST., L.). In konz. Schwefelsäure hellgrüngelb löslich (ST., L.). Absorptionsspektrum in Chloroform: ST., *A.* **380**, 4. Wird beim Abkühlen auf —80° blaßgelb, beim Erwärmen auf 75—140° citronengelb; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 19).

α.α-Dimethyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgid $C_{14}H_{11}O_5N = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C:C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 915) durch Kochen mit Acetylchlorid (ST., LEUNER, *B.* **39**, 296). — Aus Benzol tiefgelbe, krystallbenzolhaltige, verwitternde Prismen oder hellgelbe, benzolfreie Krystalle (ST., L.). Die benzolfreie Form ist monoklin prismatisch (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 159; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 494, 501). F: 120,5° (ST., L.). Absorptionsspektrum in Chloroform: ST., *A.* **380**, 4. Wird beim Abkühlen auf —80° blaßgelb, beim Erwärmen auf 98—115° citronengelb; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 19).

α.α-Dimethyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgid $C_{14}H_{11}O_5N = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{——}C:C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 915) durch Kochen mit Acetylchlorid (ST., LEUNER, *B.* **39**, 297). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol); orangerote Krystalle (aus Benzol), die schnell zu einem hellorangefarbenen Produkt verwittern. Monoklin prismatisch(?) (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 160; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 494). F: 175—177° (ST., L.). Leicht löslich in Eisessig (ST., L.). Absorptionsspektrum in Chloroform: ST., *A.* **380**, 4. Wird beim Abkühlen auf —80° schwefelgelb, beim Erwärmen auf 96—120° orange; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 19).

3. ***4.3¹-Dioxo-2-methyl-3-äthyl-5-benzal-furandihydrid, 4-Oxo-2-methyl-5-benzal-3-acetyl-furandihydrid*** $C_{14}H_{12}O_3$ = $\overset{OC——C\cdot CO\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot CH:C\cdot O\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Man löst 2,3 g Natrium in 10 g Acetylaceton + 100 g absol. Äther und fügt allmählich 16,4 g Phenylpropiolsäurechlorid hinzu (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1390). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (R., M.). Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Äther und Petroläther; unlöslich in Alkalien (R., M.). — Wird durch Alkalien zersetzt (R., M.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Benzaldehyd (R., M.). Gibt beim Behandeln in alkoh. Suspension mit Piperidin und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure 1-Methyl-5-phenyl-2-äthylon-cyclopenten-(5)-dion-(3.4) (Bd. VII, S. 870) (R., M.). Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{26}H_{24}ON_4$ (s. u.) (R., *Soc.* **89**, 687). Mit Eisenchlorid entsteht in alkoh. Lösung eine fast schwarze Färbung (R., M.).

Verbindung $C_{26}H_{24}ON_4$. *B.* Aus 4-Oxo-2-methyl-5-benzal-3-acetyl-furandihydrid in alkoh. Lösung mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure (R., *Soc.* **89**, 687). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. Wird mit konz. Schwefelsäure erst gelbrot und löst sich dann mit blaugrüner Farbe, die allmählich in Gelb übergeht.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-[α-methyl-benzyliden]-furantetrahydrid, Isopropyliden-[α-methyl-benzyliden]-bernsteinsäureanhydrid*** $C_{15}H_{14}O_3$ = $\overset{C_6H_5\cdot C(CH_3):C——C:C(CH_3)_2}{OC\cdot O\cdot CO}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α.α.δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgid $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOBBE, GADEMANN, *A.* **380**, 42. — *B.* Aus α.α.δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure (Bd. IX, S. 915) durch Acetylchlorid (St., G.). — Fast farblose Krystalle mit gelblich grünem Schein (aus Ligroin). F: 112—113°. Leicht löslich mit hellgelber Farbe in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton; färbt sich mit konz. Schwefelsäure violett (St., G.). Absorptionsspektrum in Chloroform: St., *A.* **349**, 366; **380**, 4; St., G. Wird beim Abkühlen auf —80° farblos, beim Erwärmen auf 68—102° gelb; diese Farbveränderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (St., *A.* **380**, 19). Geht durch Belichtung in jodhaltiger Chloroform-Lösung oder durch mehrstündiges Erhitzen der Lösungen in Xylol, Petroläther oder Naphthalin in die höherschmelzende Form (s. u.) über (St., G.).

$$\begin{matrix} CH_3 & & \\ C═══C & —— & C:C(CH_3)_2 \\ C_6H_5 & OC\cdot O\cdot CO & \end{matrix}$$

b) Höherschmelzende Form, Allo-[α.α.δ-trimethyl-δ-phenyl-fulgid] $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOBBE, GADEMANN, *A.* **380**, 42. — *B.* Beim Erwärmen von Allo-[α.α.δ-trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure] (Bd. IX, S. 916) mit Acetylchlorid (St., ROSE, G., *B.* **38**, 3679; St., G., *A.* **380**, 48). Aus der niedrigerschmelzenden Form (s. o.) durch Belichtung in Chloroform-Lösung bei Gegenwart von Jod, durch längeres Kochen der Lösung in Xylol oder durch 12-stdg. Erhitzen mit Naphthalin auf 190° (St., G., *A.* **380**, 46). — Citronengelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 132—133° (St., R., G.; St., G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Ligroin (St., R., G.). Absorptionsspektrum in Chloroform: St., *A.* **349**, 366. Wird durch Belichtung in jodhaltiger Chloroform-Lösung nicht in die niedrigerschmelzende Form umgelagert (St., G.).

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & \\ C═══C & —— & C:C(CH_3)_2 \\ CH_3 & OC\cdot O\cdot CO & \end{matrix}$$

2. ***2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-[4-methyl-benzyliden]-furantetrahydrid, Isopropyliden-[4-methyl-benzyliden]-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Dimethyl-δ-p-tolyl-fulgid*** $C_{15}H_{14}O_3$ = $\overset{CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C——C:C(CH_3)_2}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-δ-p-tolyl-fulgensäure (Bd. IX, S. 916) durch Einw. von Acetylchlorid (STOBBE, WAHL, *B.* **38**, 3896). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). Triklin (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 157; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 502). F: 107° (St., W.). Absorptionsspektrum in Chloroform: St., *A.* **380**, 4. Wird beim Abkühlen auf —80° blaßgelb, beim Erwärmen auf 90° citronengelb (St., *A.* **380**, 19).

3. ***5.8-Dioxo-2.2-dimethyl-6.7-benzo-chroman-dihydrid-(5.8), α-Lapachon*** $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOOKER, *Soc.* **69**, 1361. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (H., *Soc.* **61**, 638). — *B.* Aus Chlordihydrolapachol (Bd. VIII, S. 311) beim Erhitzen mit

[Strukturformel: O, O; CH_2, CH_2, O, $C(CH_3)_2$]

konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° oder beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure auf dem Wasserbad (H., Soc. **61**, 635). Neben viel β-Lapachon (s. u.) bei der Einw. von eiskalter konzentrierter Salpetersäure auf Lapachol (Bd. VIII, S. 326) (PATERNÒ, *G.* **12**, 370; vgl. H., *Soc.* **61**, 619, 637). Bei $1^1/_4$-stdg. Erhitzen von 2 g Lapachol mit 20 ccm Essigsäure und 5 ccm Salzsäure (D: 1,2) auf 100°; man fällt mit Wasser, kocht den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit 15 ccm Eisessig unter Zusatz von 0,1 g in wenig Wasser gelöster Chromsäure und fällt durch Wasser (H., *Soc.* **61**, 635). Man erwärmt die Lösung von 5 g β-Lapachon in 150 ccm Salzsäure (D: 1,2) 1 Stde. auf 50—55° und dann $^1/_2$ Stde. auf 65° (H., *Soc.* **61**, 636). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure oder Alkohol). F: 116—117° (P.), 117° (H., *Soc.* **61**, 638). Leicht löslich in den üblichen Solvenzien, sehr wenig in Wasser; unlöslich in kalten Alkalien; wenig flüchtig mit Wasserdampf (H., *Soc.* **61**, 638). — Beim vorsichtigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor entsteht α-Lapachan (S. 69) (H., *Soc.* **69**, 1366). Bildet mit HCl ein Additionsprodukt, das aber schon durch Wasser zerlegt wird (H., *Soc.* **61**, 638). Wird bei kurzem Stehen in konz. schwefelsaurer Lösung vollständig in β-Lapachon übergeführt (H., *Soc.* **61**, 638). Beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht Oxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 415) (H., *Soc.* **61**, 638).

α-Lapachon-monoxim $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge neben β-Lapachon-monoxim (S. 520) durch Auflösen von Lapacholmonoxim (Bd. VIII, S. 327) oder von 3-Oxy-2-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) (Bd. VIII, S. 415) in konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in viel Wasser (HOOKER, WILSON, *Soc.* **65**, 721, 722). In die Lösung von 3 g α-Lapachon und 2 g Hydroxylaminhydrochlorid in 50 ccm Alkohol gießt man 20 ccm einer 10%igen Natronlauge, läßt 20 Minuten stehen, verdünnt dann mit 400 ccm Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an (H., W.). — Hellgelbe Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 204° unter Zersetzung. Löslich in 1%iger Natronlauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; bei 2-tägigem Stehen dieser Lösung entsteht β-Lapachon-monoxim. — Das Natriumsalz bildet charakteristische lachsfarbene Nadeln, manchmal auch orangefarbene Täfelchen oder Prismen.

4′(?)-Brom-5.8-dioxo-2.2-dimethyl-[benzo-1′.2′:6.7-chroman]-dihydrid-(5.8), Brom-α-lapachon $C_{15}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 4 g hochschmelzendem Brom-β-lapachon (S. 520) und 120 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) allmählich bis nahe zum Sieden (HOOKER, *Soc.* **65**, 18). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 172,5—173,5°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure; gießt man die Lösung nach $^1/_4$-stdg. Stehen in Wasser, so entsteht hochschmelzendes Brom-β-lapachon. Liefert beim Kochen mit 2%iger Natronlauge Bromoxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 416).

4. ***5.6-Dioxo-2.2-dimethyl-7.8-benzo-chroman-dihydrid-(5.6), β-Lapachon*** $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOOKER, GREEN, *Am.* **11**, 394; H., *Soc.* **69**, 1361. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (H., GR.). — *B.* Beim Auflösen von Lapachol (Bd. VIII, S. 326) in konz. Schwefelsäure oder in eiskalter Salpetersäure, im letzten Fall neben wenig α-Lapachon (S. 518) (PATERNÒ, *G.* **12**, 370, 372). Man löst Chlordihydrolapachol (Bd. VIII, S. 311) in konz. Schwefelsäure, läßt die Lösung 10 Minuten stehen und gießt in viel Wasser (H., *Soc.* **61**, 627, 634). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Chlordihydrolapachol mit Alkalien (H., *Soc.* **61**, 627, 635). Aus Oxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 415) durch Einw. von verd. Mineralsäuren (H., *Soc.* **61**, 629, 631). Aus α-Lapachon (S. 518) bei kurzem Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure (H., *Soc.* **61**, 627, 638). — Orangerote seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156° (P., *G.* **12**, 372). Sehr leicht löslich in Benzol, reichlich löslich in kochendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in kalter Kalilauge (P., *G.* **12**, 372). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: P., *G.* **19**, 667. — Wird durch Erwärmen mit Salpetersäure langsam zu Phthalsäure oxydiert (P., *G.* **12**, 373). Gibt beim Destillieren mit Zinkstaub Isobutylen und Naphthalin (P., *G.* **12**, 373). Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor β-Lapachan (S. 69) (H., *Soc.* **69**, 1367). Durch Einw. von Natrium und Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre auf β-Lapachon und Acetylierung des Reduktionsproduktes mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylderivat des Hydro-β-lapachons (S. 160) (P., MINUNNI, *G.* **19**, 611). Löst sich in heißer verdünnter Kalilauge, dabei in Oxydihydrolapachol übergehend (H., *Soc.* **61**, 627, 628). Löst sich sehr leicht mit intensiv orangeroter Farbe in konz. Salzsäure; die Lösung scheidet erst Chlordihydrolapachol (Bd. VIII, S. 311), dann α-Lapachon aus; beim Versetzen der frisch bereiteten Lösung mit Wasser scheidet sich β-Lapachon unverändert

wieder aus (H., *Soc.* **61**, 627, 632). Wird von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (P., *G.* **12**, 373). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{26}O_5$ (s. u.) (P., *G.* **12**, 373; P., MINUNNI, *G.* **19**, 618).

Verbindung $C_{30}H_{26}O_5$. *B.* Beim Kochen von β-Lapachon oder niedrigschmelzendem Brom-β-lapachon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PATERNÒ, *G.* **12**, 356, 373; P., MINUNNI, *G.* **19**, 618). — Bronzerote Tafeln mit blauem Reflex, die im durchscheinenden Licht goldgelb erscheinen; wird beim Reiben indigoblau, kupferglänzend (P.). Sehr beständig (P.). Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, spurenweise löslich in Alkohol oder Äther mit himmelblauer Farbe, etwas löslich in Schwefelkohlenstoff und Phosphortrichlorid; löslich in 1300 Tln. kochendem und in 3000 Tln. kaltem Essigsäureanhydrid (P.). Unlöslich in kochender Kalilauge; löst sich unter Zersetzung in konz. Schwefelsäure und in kochender Salpetersäure (P.).

β-Lapachon-monoxim $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen der warmen alkoholischen Lösungen von 2 Tln. β-Lapachon und 1 Tl. Hydroxylaminhydrochlorid (PATERNÒ, MINUNNI, *G.* **19**, 614). Entsteht auch, neben geringen Mengen α-Lapachon-monoxim (S. 519), beim Auflösen von Lapacholmonoxim (Bd. VIII, S. 327) oder von 3-Oxy-2-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) (Bd. VIII, S. 415) in konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in viel Wasser (HOOKER, WILSON, *Soc.* **65**, 721, 722, 724). Aus α-Lapachon-monoxim (S. 519) bei 2-tägigem Aufbewahren der Lösung in konz. Schwefelsäure (H., W., *Soc.* **65**, 724). — Orangegelbe seideglänzende Prismen (aus Alkohol). F: 168,5—169,5° (P., M.), 167° (H., W.). Unlöslich in 1%iger Natronlauge (Trennung von α-Lapachon-monoxim) (H., W., *Soc.* **65**, 721). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: P., *G.* **19**, 668.

O, HO·N:, CH₂, CH₂, O, C(CH₃)₂

Benzoylderivat $C_{22}H_{19}O_4N = C_{15}H_{14}O_2{:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von β-Lapachon-monoxim mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (PATERNÒ, MINUNNI, *G.* **19**, 615). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180—181°.

β-Lapachon-monophenylhydrazon $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_{15}H_{14}O_2{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von β-Lapachon und salzsaurem Phenylhydrazin (P., M., *G.* **19**, 616). — Orangegelbe Nadeln. F: 188—189° (P., M.). Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Äther, leichter in Benzol (P., M.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: P., *G.* **19**, 668.

3-Brom-5.6-dioxo-2.2-dimethyl-7.8-benzo-chroman-dihydrid-(5.6), niedrigschmelzendes Brom-β-lapachon $C_{15}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOOKER, *Soc.* **61**, 643; **69**, 1361. — *B.* Durch Eintragen von 35 g Brom, verdünnt mit 35 g Eisessig, in eine lauwarme Lösung von 50 g Lapachol (Bd. VIII, S. 326) in 400 g Eisessig und Eingießen des Reaktionsprodukts in viel Wasser (PATERNÒ, *G.* **12**, 353). — *Darst.* Man gießt die eiskalte Lösung von 30 g Lapachol in 400 ccm Chloroform in ein eisgekühltes Gemisch aus 22 g Brom und 200 ccm Chloroform, destilliert das Chloroform rasch ab, löst den Rückstand in 75 ccm Alkohol und läßt 12 Stdn. stehen (HOOKER, *Soc.* **61**, 640). — Orangerote Täfelchen (aus Alkohol) oder Nadeln (bei langem Stehen unter der Mutterlauge) (H., *Soc.* **61**, 641). F: 138—138,5° (H., *Soc.* **61**, 641), 139—140° (P.); zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (P.). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, löslich in Benzol und Essigsäure, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther (P.). Unlöslich in kalten wäßrigen Alkalien (P.). Löst sich unzersetzt in kalter gewöhnlicher Salpetersäure; beim Erwärmen wird Phthalsäure gebildet (P.). — Wird von Zinkstaub + Kalilauge zu Lapachol reduziert (P., CABERTI, *G.* **21** I, 375; H., *Soc.* **61**, 615, 642). Löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure (P.). Bildet sehr unbeständige Additionsprodukte mit HCl und HBr (H., *Soc.* **61**, 642). Beim Kochen mit 1%iger Natronlauge entsteht Dioxy-dihydrolapachol (Bd. VIII, S. 494) (H., *Soc.* **61**, 647). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Verbindung $C_{30}H_{26}O_5$ (s. o.) (P.).

O, O:, CH₂, CHBr, O, C(CH₃)₂

5'(?)-Brom-5.6-dioxo-2.2-dimethyl-[benzo-1'.2':7.8-chroman]-dihydrid-(5.6), hochschmelzendes Brom-β-lapachon $C_{15}H_{13}O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5 g Bromlapachol (Bd. VIII, S. 327) in 25 ccm konz. Schwefelsäure und fällt durch viel Wasser (HOOKER, *Soc.* **65**, 18). Bei ¼-stdg. Aufbewahren einer Lösung von Brom-α-lapachon (S. 519) oder Bromoxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 416) in konz. Schwefelsäure; man gießt das Produkt in viel Wasser (H., *Soc.* **65**, 18). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 205° unter Zersetzung. Löslich in den meisten organischen Solvenzien. Wird von Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure in Brom-α-lapachon umgewandelt. Beim Kochen mit 2%iger Natronlauge entsteht Bromoxydihydrolapachol.

O, O:, CH₂, CH₂, O, C(CH₃)₂, (?) Br·

3.5′(?)-Dibrom-5.6-dioxo-2.2-dimethyl-[benzo-1′.2′:7.8-chroman]-dihydrid-(5.6), Dibrom-β-lapachon $C_{15}H_{12}O_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gießt rasch und ohne abzukühlen 20 g Lapachol (Bd. VIII, S. 326), gelöst in 400 ccm Chloroform, in ein Gemisch aus 27,4 g Brom und 200 ccm Chloroform und erwärmt das Gemenge in geschlossenem Gefäß 48 Stdn. auf 40°; man verjagt das Chloroform, gießt auf den Rückstand sofort 150 ccm kochenden Alkohol und filtriert das abgeschiedene Dibrom-β-lapachon nach 18—20 Stdn. ab (HOOKER, GRAY, *Soc.* **63**, 426). Beim Zusatz von Bromlapachol (Bd. VIII, S. 327) in Chloroform zu einer Lösung von Brom in Chloroform (H., *Soc.* **65**, 17). Durch Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in eine 38° warme Lösung von 2 g Brom-β-lapachon (vom Schmelzpunkt 139—140°) und 1 g Brom in 140 ccm Chloroform; man erwärmt unter Abschluß von Feuchtigkeit 24 Stdn. auf 40° (H., *Soc.* **63**, 427). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich beim Schmelzen (H., GR.). Sehr schwer löslich in Alkohol (H., GR.). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure (H., GR.). — Mit Zinkstaub + Natronlauge entsteht Bromlapachol (H., *Soc.* **65**, 16). Bildet mit Bromwasserstoff in Chloroform ein unbeständiges, in orangeroten Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt (H., GR.). Bei längerem Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Bromdioxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 495) (H., GR.).

5. 2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-cuminyliden-furantetrahydrid, Isopropyliden-cuminyliden-bernsteinsäureanhydrid $C_{17}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C:C(CH_3)_2$ (OC·O·CO).

a) Niedrigerschmelzende Form, α.α-Dimethyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgid. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (STOBBE, LEUNER, *B.* **38**, 3900). — *B.* Aus α.α-Dimethyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 916) beim Kochen mit Acetylchlorid (ST., L., *B.* **38**, 3900). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther). Triklin (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 158). F: 85° (ST., L.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin (ST., L.). Absorptionsspektrum in Chloroform: ST., *A.* **380**, 4. Wird beim Abkühlen auf —80° blaßgelb, beim Erwärmen auf 65° goldgelb (ST., *A.* **380**, 19). — Liefert mit Alkali wieder die α.α-Dimethyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure (ST., L.). Wird durch Belichtung in jodhaltigem Benzol zum größten Teil in die höherschmelzende Form (s. u.) umgelagert (ST., L.).

b) Höherschmelzende Form, Allo-[α.α-dimethyl-δ-(4-isopropyl-phenyl)-fulgid]. *B.* Aus Allo-[α.α-dimethyl-δ-(4-isopropyl-phenyl)-fulgensäure] (Bd. IX, S. 917) beim Kochen mit Acetylchlorid oder Eisessig (ST., L., *B.* **38**, 3901). Aus der niedrigerschmelzenden Form (s. o.) durch Belichten der Lösung in jodhaltigem Benzol (ST., L.). — Gelbe lanzettförmige Blättchen mit grünlichem Reflex (aus Gasolin) oder Prismen (aus Petroläther). F: 112°. — Liefert mit alkoh. Kali die Allo-[α.α-dimethyl-δ-(4-isopropyl-phenyl)-fulgensäure] zurück.

8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_6O_3$.

1. ***1.3-Dioxo-4.5-benzo-phthalan, [Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid*** $C_{12}H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 917) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid (CLEVE, *B.* **25**, 2477). — Sublimiert in farblosen Nadeln. F: 165°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Wasser allmählich in die Säure über. Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid ein Fluorescein.

2. ***[Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)]-anhydrid, Naphthalsäureanhydrid*** $C_{12}H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalsäure (Bd. IX, S. 918) durch Erhitzen auf 140—150° (BEHR, VAN DORP, *B.* **6**, 61; *A.* **172**, 266), durch Erhitzen auf 180° (JAUBERT, *B.* **28**, 360; *G.* **25** I, 245), durch Lösen in heißer Salpetersäure (D: 1,4) (GRAEBE, GFELLER, *B.* **25**, 653) oder durch Kochen mit Alkohol (BE., v. DO., *A.* **172**, 267). Beim Schütteln einer Lösung von naphthalsaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 483). Durch Eintropfen einer Lösung von Chromsäure in Essigsäure (60 g CrO_3, 40 g Eisessig, 60 g Wasser) in eine Suspension von 4 g Di-peri-naphthylen-thiophen (S. 97) in 200 g siedendem Eisessig (DZIEWOŃSKI, *B.* **36**, 967; vgl. REHLÄNDER, *B.* **36**, 1585). Weitere Bildungen s. bei Naphthal-

säure (Bd. IX, S. 918). Man reinigt das Anhydrid nötigenfalls durch Erwärmen mit 2—3 Tln. Eisessig und 1 Tl. Natriumdichromat (GR., GF.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265° (ZINK, *M.* **22**, 987), 266° (BE., v. Do.; Dz.), 269° (R.), 274° (korr.) (GR., GF.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol und Benzol (BE., v. Do.), leichter in Eisessig (Dz.). Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert blau (BE., v. Do.; Dz.; vgl. HEWITT, *C.* **1903** I, 719). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1257,6 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] **23**, 228). — Sehr beständig; verändert sich nicht beim Kochen mit Brom oder mit rauchender Salpetersäure (BE., v. Do.) sowie bei mehrstündigem Erwärmen mit Eisessig und Natriumdichromat auf 120° (GR., GF.). Bei längerem Einleiten von Chlor in eine bis auf 200° erhitzte Lösung von Naphthalsäureanhydrid in einer Mischung von konzentrierter rauchender Schwefelsäure, evtl. bei Gegenwart von etwas Jod, erhält man [x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure]-anhydrid (S. 523) und wenig [x.x.x-Trichlor-naphthalsäure]-anhydrid (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 80). Naphthalsäureanhydrid gibt beim Erhitzen mit der 15-fachen Menge Antimonpentachlorid auf ca. 180° Hexachlor-naphthalsäureanhydrid (S. 523) und eine Verbindung $C_{12}Cl_{14}$ (Bd. V, S. 524) (FR., RECCHI, *R. A. L.* [5] **10** II, 87). Durch Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit Brom und rauchender Schwefelsäure bis auf 200° und Eingießen der Lösung in Wasser erhält man [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid (S. 523) (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 86) und 4.5(?)-Dibrom-naphthalsäure-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 409) (BA., *C.* **1903** II, 725; *R. A. L.* [5] **14** II, 694; *G.* **36** II, 113). Durch Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit Jod und rauchender Schwefelsäure bis auf 200° und Eingießen des Reaktionsgemisches in wäßr. Schwefeldioxydlösung gewinnt man [x.x.x-Trijod-naphthalsäure]-anhydrid (S. 523) und x-Jod-naphthalsäure (Bd. IX, S. 920) (FR., BA., *G.* **32** II, 90). Naphthalsäureanhydrid gibt in Schwefelsäuremonohydrat mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,52) (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3284) oder besser in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrat (GR., BRIONES, *A.* **327**, 84) [3-Nitro-naphthalsäure]-anhydrid (S. 523). Beim Erwärmen von Naphthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,52) in Schwefelsäuremonohydrat auf 40°, zuletzt 60° entsteht [x.x-Dinitro-naphthalsäure]-anhydrid (S. 524) (AN., ZU., *B.* **32**, 3285). Durch Behandlung von Naphthalsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure mit einem großen Überschuß von rauchender Salpetersäure (D: 1,5) bei gewöhnlicher Temperatur, Eingießen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus siedendem Wasser erhält man x.x-Dinitro-naphthalsäure (Bd. IX, S. 920) (FR., BA., *G.* **32** II, 94). Naphthalsäureanhydrid liefert durch ca. $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit 6 Tln. rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf 90—95° (AN., ZU., *B.* **32**, 3283) oder durch 1—2-stdg. Erhitzen seiner 10%igen Lösung in rauchender Schwefelsäure (D: 1,9) auf dem Wasserbad (BA., *R. A. L.* [5] **14** II, 689; *G.* **36** II, 107) und Eingießen der Lösung in Wasser Naphthalsäure-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 409); durch 3-stdg. Erhitzen einer 10%igen Lösung des Anhydrids mit rauchender Schwefelsäure (D: 1,9) auf 200—230° und Eingießen der Lösung in Wasser erhält man Naphthalsäure-disulfonsäure-(3.x) (Bd. XI, S. 410) (BA., *R. A. L.* [5] **14** II, 692; *G.* **36** II, 110). Naphthalsäureanhydrid wird durch Alkalien in naphthalsaure Salze übergeführt (BE., v. Do.). Gibt beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad Naphthalimid (Syst. No. 3224) (BE., v. Do.; J., *B.* **28**, 360; *G.* **25** I, 247). Beim Kochen von Naphthalsäureanhydrid mit Hydroxylaminhydrochlorid, Natriumcarbonat und Wasser entsteht N-Oxy-naphthalimid (Syst. No. 3224) (J., *B.* **28**, 362; *G.* **25** I, 251). Naphthalsäureanhydrid liefert beim Erhitzen mit Phenol und Aluminiumchlorid auf 160° Phenolnaphthalein (Syst. No. 2542) (J., *B.* **28**, 992). Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid auf 215° Resorcinnaphthalein (Naphthalfluorescein) (Syst. No. 2838) (TERRISSE, *A.* **227**, 136). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 175° N-Phenyl-naphthalimid (Syst. No. 3224) (J., *B.* **28**, 362; *G.* **25** I, 250). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 170° N-Anilino-naphthalimid (Syst. No. 3224) (J., *B.* **28**, 363; *G.* **25** I, 253). Liefert durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Chinaldin (Syst. No. 3079) und sehr wenig geschmolzenem Chlorzink auf 210° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3231) (EIBNER, *B.* **37**, 3611; EI., LÖBERING, *B.* **39**, 2216).

[Formel: $C_{10}H_6<(CO)(CO)>CH\cdot C_9H_6N$ (Chinolyl)]

3-Oximino-naphthalid, Monoxim des Naphthalsäureanhydrids $C_{12}H_7O_3N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N\cdot OH)}>O$ und Derivate. Vgl. hierzu N.N-Naphthalyl-hydroxylamin, Syst. No. 3224.

[4-Chlor-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_5O_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 1 Mol.-Gew. Acenaphthen in Chloroform-Lösung mit 1 Mol.-Gew. Chlor und oxydiert das hierbei entstehende 5-Chlor-acenaphthen mit Natriumdichromat in Eisessig (CROMPTON, CYRIAX, *Chem. N.* **98**, 279). — F: 216—217° (DZIEWOŃSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *C.* **1927** II, 427; Dz., KOCWA, GESCHWINDÓWNA, *C.* **1929** I, 650). Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali auf 250—260° 3-Oxy-naphthalsäure, isoliert als Anhydrid (Syst. No. 2535) (CR., CY.; vgl. DZ., GALITZEBÓWNA, KOCWA, *C.* **1926** II, 2817; DZ., Z.-B.).

[Formel: OC—O—CO am Naphthalingerüst, Cl in 4-Stellung]

[x.x.x-Trichlor-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_3O_3Cl_3 = C_{10}H_3Cl_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$. *B.* s. bei x.x.x-Trichlor-naphthalsäure, Bd. IX, S. 919. Nicht ganz frei von [x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure]-anhydrid erhalten. — Nadeln (aus Benzol oder Essigsäure). F: 183—185° (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 82). Schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Äther, löslich in heißer Essigsäure, in Benzol und Essigester, sehr leicht löslich in Nitrobenzol. Löslich in konz. Salpetersäure. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt grüne Fluorescenz. Löslich in konz. Kalilauge unter Bildung des Kaliumsalzes der x.x.x-Trichlor-naphthalsäure.

[x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_2O_3Cl_4 = C_{10}H_2Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$. *B.* s. im Artikel x.x.x-Trichlor-naphthalsäure, Bd. IX, S. 919. — Prismen (aus Benzol). F: 235° bis 236°; unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure, ziemlich löslich in Benzol und Essigester, leicht in warmem Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe und schwach grüner Fluorescenz; sehr wenig löslich in konz. Salpetersäure; löslich in verd. Kalilauge, sehr wenig löslich in Kaliumcarbonatlösung (FR., BA., *G.* **32** II, 81). Aus der alkal. Lösung wird durch Salzsäure x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure gefällt (FR., BA.).

Monoxim $C_{12}H_3O_3NCl_4 = C_{10}H_2Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N\cdot OH)}>O$. Vgl. hierzu N.N-[Tetrachlor-naphthalyl]-hydroxylamin, Syst. No. 3224.

Hexachlor-naphthalsäureanhydrid $C_{12}O_3Cl_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei Hexachlornaphthalsäure, Bd. IX, S. 919. — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 205°; löslich in Essigsäure, Aceton und Essigester, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (FRANCESCONI, RECCHI, *R. A. L.* [5] **10** II, 87). Kaum löslich in konz. Sodalösung; aus der Lösung in Alkalilauge wird durch Mineralsäure Hexachlor-naphthalsäure gefällt.

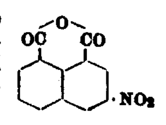
[4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_5O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 4-Brom-naphthalsäure, Bd. IX, S. 920. — *Darst.* Man löst 25 g 5-Brom-acenaphthen (Bd. V, S. 587) unter mäßigem Erwärmen in 200 ccm Eisessig und gibt bei 50—70° 125 g Natriumdichromat hinzu; darauf erhitzt man 1/2 Stde. auf dem Wasserbad, dann 2 Stdn. zum starken Sieden und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser (GRAEBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 86). — Nadeln (aus Benzol). F: 210° (BLUMENTHAL, *B.* **7**, 1095; GR., GU.), 211—212° (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 87). Löslich in Essigsäure, Essigester, Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; löslich in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten (FR., BARG.). Aus den alkal. Lösungen fällt Salzsäure 4-Brom-naphthalsäure (FR., BARG.). Zeigt in konz. Schwefelsäure blaue Fluorescenz (vielleicht durch Spuren von Naphthalsäureanhydrid verursacht) (FR., BARG.). — Löst man [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid in verd. Natronlauge und gibt zu der siedenden Lösung Kaliumpermanganat, so erhält man 3-Brom-phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6) (Bd. X, S. 927) (GR., GU.). Beim Erhitzen mit Kali auf 290—300° entsteht 3-Oxy-naphthalsäure, isoliert als Anhydrid (Syst. No. 2535) (GR., GU.; vgl. DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* **1926** II, 2817; DZ., ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *C.* **1927** II, 426). Bei der Destillation mit Kalk entsteht 1-Brom-naphthalin (Bd. V, S. 547) (GR., GU.). Liefert beim Kochen mit Ammoniak [4-Brom-naphthalsäure]-imid (Syst. No. 3224) (BL.).

Monoxim $C_{12}H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formeln. Vgl. hierzu N.N-[4-Brom-naphthalyl]-hydroxylamin, Syst. No. 3224.

[x.x.x-Trijod-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_3O_3I_3 = C_{10}H_3I_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$. *B.* s. im Artikel x-Jod-naphthalsäure, Bd. IX, S. 920. — Gelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 256° bis 257° (FRANCESCONI, BARGELLINI, *G.* **32** II, 90). Schwer löslich in warmem Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Wasser, Äther, Essigester und Benzol. Unlöslich in konz. Salpetersäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe ohne Fluorescenz. Löslich in warmer Kalilauge unter Bildung des Kaliumsalzes der x.x.x-Trijod-naphthalsäure (Bd. IX, S. 920).

Monoxim $C_{12}H_4O_3NI_3 = C_{10}H_3I_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N\cdot OH)}>O$. Vgl. hierzu N.N-[Trijod-naphthalyl]-hydroxylamin, Syst. No. 3224.

[3-Nitro-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von Naphthalsäureanhydrid (S. 521) in Schwefelsäuremonohydrat mit der äquimolekularen Menge Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 20° (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3284). Man löst Naphthalsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure und trägt unter Kühlung 1 Mol.-Gew.



Natriumnitrat ein; darauf erhitzt man 10—15 Minuten auf dem Wasserbad und gießt die Lösung auf Eis (GRAEBE, BRIONES, *A*. **327**, 84). — Blättchen von schwach brauner Farbe (aus Eisessig). F: 247° (GR., BR.), 249° (A., Z.). Fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Wasser (A., Z.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (A., Z.). In Ammoniak löslich (A., Z.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und verd. Salzsäure (A., Z.) oder beim Erhitzen in Alkohol mit Zinnchlorür + konz. Salzsäure (GR., BR.) [3-Amino-naphthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2643).

[4-Nitro-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 4-Nitro-naphthalsäure (Bd. IX, S. 920) beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig (QUINCKE, *B*. **21**, 1460). Durch Zusatz einer Lösung von 40 g Chromsäure in 100 g 80%iger Essigsäure zu einer Suspension von 5 g Dinitro-di-perinaphthylen-thiophen (S. 98) in 300 g siedendem Eisessig (DZIEWOŃSKI, *B*. **36**, 3772). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 220—222° (Dz.), 220° (QU.; GRAEBE, BRIONES, *A*. **327**, 82). Sublimierbar (QU.).

[x.x-Dinitro-naphthalsäure]-anhydrid $C_{12}H_4O_7N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_4<{CO \atop CO}>O$. *B*. Aus Naphthalsäureanhydrid (S. 521), gelöst in Schwefelsäuremonohydrat, durch 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1.52) unter schließlichem Erwärmen auf 60° (ANSELM, ZUCKMAYER, *B*. **32**, 3285). — Gelblichbraune Nadeln (aus Toluol). F: 214°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Eisessig, leicht in heißem Toluol, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_3$.

1. ***2.4-Dioxo-6.7-benzo-chroman*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-6.7-benzo-[1.2-chromen], 4-Oxy-6.7-benzo-cumarin*** $C_{13}H_8O_3$, Formel I bezw. II („2.3-Naphthotetronsäure"). *B*. Aus 2.4-Dioxo-6.7-benzo-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2620) durch vorsichtiges Erwärmen der mit Wasser verdünnten Lösung in konz. Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, GRAFF, *A*. **367**, 262). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Löst sich leicht in Sodalösung. — Gibt in alkoh. Lösung beim Versetzen mit 40%iger Formaldehydlösung 3.3'-Methylen-bis-[2.4-dioxo-6.7-benzo-chroman] (Syst. No. 2797).

2. ***2.4-Dioxo-7.8-benzo-chroman*** bezw. ***4-Oxy-2-oxo-7.8-benzo-[1.2-chromen], 4-Oxy-7.8-benzo-cumarin*** $C_{13}H_8O_3$, Formel III bezw. IV („2.1-Naphthotetronsäure"). *B*. Aus 2.4-Dioxo-7.8-benzo-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2620) bei 12-stdg. Kochen mit verd. Kalilauge (ANSCHÜTZ, RUNKEL, *A*. **368**, 48). — Graue Krystalle (aus Eisessig und Alkohol). F: 256—258°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***1-Oxo-2.4-dimethyl-1.2-dihydro-fluoron*** $C_{15}H_{12}O_3$, Formel V.

2-Brom-1-oxo-2.4-dimethyl-1.2-dihydro-fluoron $C_{15}H_{11}O_3Br$, Formel VI. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei 1-Oxy-2.4-dimethyl-fluoron, Syst. No. 2514.

2. ***5.6-Dioxo-2.2-dimethyl-7.8-benzo-[1.2-chromen]-dihydrid-(5.6), Dehydrolapachon*** $C_{15}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOOKER, *Soc*. **69**, 1382. — *B*. Man löst Lomatiol (Bd. VIII, S. 427) in möglichst wenig kalter konzentrierter Schwefelsäure und gießt die Lösung sofort in Eiswasser (RENNIE, *Soc*. **67**, 792). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110° bis 111° (R.). Löslich in den üblichen Solvenzien; unlöslich in Wasser (R.). — Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht Isolomatiol (Bd. VIII, S. 427) (R.).

Pseudodehydrolapachon $C_{15}H_{12}O_3$ s. Bd. VIII, S. 327.

3. *2.3¹-Dioxo-3-äthyl-5.6-benzo-chroman* $C_{15}H_{12}O_3$, Formel I.

3.4-Dibrom-2.3¹-dioxo-3-äthyl-5.6-benzo-chroman, 3-Acetyl-5.6-benzo-cumarin-dibromid $C_{15}H_{10}O_3Br_2$, Formel II. *B.* Durch 6-stündiges Erhitzen einer Lösung von 3-Acetyl-5.6-benzo-cumarin (S. 527) in Eisessig mit Brom im geschlossenen Gefäß auf 100° (BARTSCH, *B.* **36**, 1974). — Goldgelbe Krystalle. F: 213°.

4. *4.7-Dioxo-2-isopropyl-5.6-benzo-cumaron-dihydrid-(4.7)* („Isopropylfuran-α-naphthochinon") $C_{15}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei ¼-stündigem Kochen von 8 g Dioxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 494) mit 770 g 48%iger Schwefelsäure; das beim Stehen auskrystallisierende Produkt wird 1 Tag mit 1%iger Natronlauge digeriert (HOOKER, *Soc.* **69**, 1372). Beim Kochen von Oxy-α-lapachon (Syst. No. 2534) mit 48%iger Schwefelsäure (H., *Soc.* **69**, 1375). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv karmoisinrot. Geht durch Kochen mit verd. Natronlauge in Oxyisolapachol (Bd. VIII, S. 426) über.

5. *4.5-Dioxo-2-isopropyl-6.7-benzo-cumaron-dihydrid-(4.5)* („Isopropylfuran-β-naphthochinon") $C_{15}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben „Isopropylfuran-α-naphthochinon" (s. o.) beim Auflösen von Dioxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 494) oder Oxyisolapachol (Bd. VIII, S. 426) in konz. Schwefelsäure (HOOKER, *Soc.* **69**, 1368, 1376). Durch Einw. von Alkohol auf Isolapacholbromid [erhalten durch Verdunsten eines Gemisches aus 10 g Isolapachol (Bd. VIII, S. 325), gelöst in 65 ccm Chloroform, und 7 g Brom in 30 ccm Chloroform] (H., *Soc.* **69**, 1379). Wird leichter erhalten, wenn man die Lösung von Oxyisolapachol in Essigsäure mit Zinkstaub und Salzsäure kocht, filtriert und das Filtrat mit Chromsäure versetzt (H., *Soc.* **69**, 1376). — Rote Nadeln. F: 94—95°. Löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün; dabei entsteht etwas „Isopropylfuran-α-naphthochinon". Wandelt sich beim Kochen mit 1%iger Natronlauge und Behandeln mit verd. Salzsäure in Oxyisolapachol um.

6. *3-Acetonyl-naphthalid, [Naphthalidyl-(3)]-aceton* $C_{14}H_{12}O_3$ (Formel III). *B.* Durch 48-stündiges Aufbewahren von Naphthalaldehydsäure (Bd. X, S. 746) in verd. Natronlauge mit Aceton bei 40° und Ansäuern der Lösung (ZINK, *M.* **22**, 815). — Blättchen (aus Äther). F: 76—78°. Ziemlich schwer löslich in Äther, sonst leicht löslich. — Gibt bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak 3-Acetonyl-naphthalimidin (Syst. No. 3224) (Formel IV). Läßt sich durch Kochen mit Pottasche und Alkohol und Erhitzen des entstandenen Kaliumsalzes in alkoh. Lösung mit Äthyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf 110° in 8-[γ-Oxo-α-butenyl]-naphthoesäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 761) überführen.

Oxim $C_{14}H_{13}O_3N = C_{12}H_7O_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf [Naphthalidyl-(3)]-aceton in saurer oder alkal. Lösung (Z., *M.* **22**, 826). — Wurde nur als Hydrochlorid isoliert. — $C_{14}H_{13}O_3N + HCl$. Schwach gelbliche Krystalle. F: 172—175° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

Phenylhydrazon $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_{12}H_7O_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus [Naphthalidyl-(3)]-aceton durch Versetzen in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin und Ansäuern mit Eisessig (Z., *M.* **22**, 833). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—140°. Leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und warmem Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_3$.

1. *2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-cinnamyliden-furantetrahydrid, Isopropyliden-cinnamyliden-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Dimethyl-δ-styryl-fulgid* $C_{16}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C\text{——}C:C(CH_3)_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der beiden durch Kondensation von Zimtaldehyd mit γ.γ-Dimethyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 786) in Gegenwart von Natriumäthylat entstehenden, nicht näher beschriebenen stereoiso-

meren α.α-Dimethyl-δ-styryl-fulgensäuren (F: 170—173° und F: 223°) mit Eisessig (STOBBE, BENARY, SEYDEL, *A.* 380, 119). — Goldgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 203°. Absorptionsspektrum in Chloroform: ST., *A.* 380, 14.

2. ***1-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydro-fluoron*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-2.4-dimethyl-fluoron (Syst. No. 2514) mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (WEIDEL, WENZEL, *M.* 21, 68). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 132—133°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, etwas schwerer in Äther. Spaltet mit Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid ab.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_3$.

1. ***[Naphthalidyl-(3)-methyl]-butyl-keton*** $C_{16}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalaldehydsäure (Bd. X, S. 746) durch 36-stündiges Erwärmen der Lösung in verd. Natronlauge mit Methylbutyl-keton auf 40—45° und Ansäuern der Lösung (ZINK, *M.* 23, 840). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser.

2. ***[Naphthalidyl-(3)-methyl]-tert.-butyl-keton, Naphthalidylpinakolin*** $C_{16}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalaldehydsäure (Bd. X, S. 746) durch dreitägiges Erwärmen der Lösung in verd. Natronlauge mit Pinakolin auf 45—50° und Ansäuern der erhaltenen Lösung (WIECHOWSKI, *M.* 26, 758). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform. Unlöslich in Alkalien. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien.

Oxim $C_{16}H_{19}O_3N = C_{12}H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Naphthalidylpinakolin in Alkohol durch Erhitzen mit einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in möglichst wenig Wasser auf dem Wasserbad (W., *M.* 26, 759). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187—189°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Beim Kochen mit Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten.

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. ***1.3-Dioxo-2-furfuryliden-hydrinden, 2-Furfuryliden-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-furfuryliden-hydrinden*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Indandion-(1.3) mit Furfurol auf 100—105° (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* 30, 2142). — Grünliche Nadeln (aus Pyridin-Alkohol). F: 203°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

2. ***Diphensäureanhydrid*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326) oder Essigsäureanhydrid (AN., *B.* 10, 1884) auf Diphensäure. Entsteht auch bei der Einw. von Phosphortrichlorid oder von Zinntetrachlorid auf Diphensäure, ferner neben wenig Fluorenon-carbonsäure-(4) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf Diphensäure (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 260). — *Darst.* Man erhitzt Diphensäure mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid 1 Stunde im Druckrohr auf 140—150° oder mit $1^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß auf 120° (GR., AU.). — Nadeln (aus Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid). F: 217° (korr.) (GR., AU.). Sublimierbar (AN., *B.* 10, 1884; GR., AU.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther (GR., AU.). Unlöslich in kalten kohlensauren Alkalien, leicht löslich in kochenden Alkalien unter Bildung der Alkalisalze der Diphensäure (GR., AU.). Destilliert nicht unzersetzt (GR., AU.). Zerfällt bei höherer Temperatur in Fluorenon und Kohlendioxyd (GR., AU.). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in Fluorenon-carbonsäure-(4) über (GR., AU.). Gibt mit siedendem Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Fluorenon-carbonsäure-(4) und 4-Benzoyl-fluorenon (Bd. VII, S. 834) (GÖTZ, *M.* 23, 28), mit Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Fluorenon-carbonsäure-(4) und 4-p-Toluyl-fluorenon (Bd. VII, S. 835) (PICK, *M.* 25, 980).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_3$.

1. ***3.4-Dioxo-2-phenyl-chroman, 3.4-Dioxo-flavan*** bezw. ***3-Oxy-2-phenyl-chromon, 3-Oxy-flavon, Flavonol*** (zu dieser Bezeichnung vgl. v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2303 Anm.)[1]) $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CO}_{O-CH\cdot C_6H_5}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{O-C\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Kochen von 3-Oximino-flavanon (s. u.) mit Eisessig + $10^0/_0$iger Schwefelsäure (v. KOSTANECKI, SZABRAŃSKI, *B.* **37**, 2820). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Kaum löslich in kalter Natronlauge; die beim Erwärmen entstehende gelbe Lösung scheidet beim Erkalten das schwer lösliche Natriumsalz in gelben Nädelchen ab. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat Flavonolacetat (Syst. No. 2515). Färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle hellgelb. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelblich, während die farblose Lösung intensiv violett fluoresciert.

4-Oxo-3-oximino-flavan, 3-Oximino-flavanon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C:N\cdot OH}_{O-CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Zufügen von Amylnitrit und konz. Salzsäure zu einer siedenden alkoholischen Flavanon-Lösung (v. K., Sz., *B.* **37**, 2819). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 158—159° (Zers.). Die Lösung in verd. Natronlauge ist gelb. — Geht durch Kochen mit Eisessig + $10^0/_0$iger Schwefelsäure in Flavonol über. Färbt Kobaltbeize orange, Uran-, Zink- und Bleibeize gelb an.

2. ***2.3¹-Dioxo-3-äthyl-5.6-benzo-[1.2-chromen], 3-Acetyl-5.6-benzo-cumarin*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Acetessigester in Alkohol in Gegenwart von Diäthylamin (BARTSCH, *B.* **36**, 1973) oder von Piperidin (KNOEVENAGEL, SCHROETER, *B.* **37**, 4484). — Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 186° (K., SCH.), 187° (B.). Löslich in Chloroform (B.; K., SCH.), leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Benzol und Eisessig, schwer löslich in warmem, unlöslich in kaltem Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (K., SCH.). Die Lösungen in Alkohol und Eisessig fluorescieren schwach blaugelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure rot; Eisenchlorid färbt die mit Natriumdisulfit gekochte Lösung blutrot (B.).

Phenylhydrazon $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_{13}H_7O_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Acetyl-5.6-benzo-cumarin und überschüssigem Phenylhydrazin in kaltem Chloroform (BARTSCH, *B.* **36**, 1974) oder ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, SCHROETER, *B.* **37**, 4485). — Rote Nadeln (aus Aceton). F: 209—211° (Zers.) (B.), 209° (K., SCH.). Löslichkeit: B.; K., SCH.

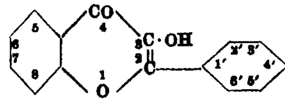
3. ***[Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4')]-anhydrid*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Essigsäure-[diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4')]-anhydrid (Bd. IX, S. 929) im Vakuum, zuletzt auf 280° (LIMPRICHT, *A.* **309**, 118). — Nadeln (aus Äther). F: 195°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton*** $C_{16}H_{12}O_3 = {}^{OC—CH\cdot C_6H_5}_{OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5}$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., KNIGHT, *B.* **27**, 2225; ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 918, 2344; HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135; HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] 7 [1917], 261. — *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von 10 g Phenylbrenztraubensäure mit 6,5 g Benzaldehyd und 50 ccm rauchender Salzsäure (E., KN., *B.* **27**, 2224). Aus β.γ-Dibrom-α-oxy-β.γ-diphenyl-buttersäure (Bd. X, S. 351) beim Erwärmen mit verd. Alkohol (E., *B.* **36**, 918; E., ARBENZ, *A.* **333**, 233). Beim Erwärmen von γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure (Bd. X, S. 975) mit Salzsäure (E., *B.* **38**, 3120). Aus β-Brom-α-oxy-β.γ-diphenyl-butyrolacton (Syst. No. 2514) beim Erwärmen mit verd. Alkohol (E., *B.* **36**, 918; E., A., *A.* **333**, 233). — *Darst.* Man läßt eine Suspension von Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester (Bd. X, S. 860) in rauchender Salzsäure 14 Tage mit Benzaldehyd stehen (E., LUX, *B.* **31**, 2222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (E., KN.). — Liefert bei der Destillation

---

[1]) Die vom Namen „Flavonol" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert; vgl. auch die Anm. bei Flavon, S. 373.



unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd Stilben (E., LUX, *B.* **31**, 2223). Gibt durch Reduktion mit Natriumamalgam und Aufkochen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung die beiden stereoisomeren, bei 127° und 170° schmelzenden α-Oxy-β.γ-diphenyl-butyrolactone (Syst. No. 2514) und inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 256) (E., LUX, *B.* **31**, 2224). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig β.γ-Diphenyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 378), γ-Oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure (Bd. X, S. 764) und α-Oxy-β.γ-diphenylvinylessigsäure (Bd. X, S. 361) (E., *B.* **29**, 2586; **36**, 916; E., LUX, *B.* **31**, 2227; E., A., *A.* **333**, 232). Gibt bei mehrtägigem Aufbewahren in stark alkal. Lösung γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure (E., *B.* **38**, 3123). Zerfällt beim Erhitzen in alkal. Lösung in Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure (E., KN.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (s. u.) (E., A.), bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge die Verbindung $C_{23}H_{16}O_4$ (s. u.) (E., LUX, *B.* **31**, 2223).

Verbindung mit Phenylhydrazin $C_{22}H_{20}O_3N_2$. *B.* Aus α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton und Phenylhydrazin (ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3120). — F: 136°.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Beim Kochen von α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton mit Essigsäureanhydrid (E., A., *A.* **333**, 231). — Krystalle. F: 115° (E., A.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton (E., A.).

Verbindung $C_{23}H_{16}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton bei Gegenwart von Alkali (E., LUX, *B.* **31**, 2223). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 137°; unlöslich in Wasser (E., LUX).

5-Oxo-4-phenylhydrazono-2.3-diphenyl-furantetrahydrid, α-Phenylhydrazono-β.γ-diphenyl-butyrolacton $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C & — & CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure (Bd. X, S. 975) und Phenylhydrazin (ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3120). — Gelbe Nädelchen. F: 188°.

α-Oxo-γ-phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-butyrolacton $C_{16}H_{11}O_5N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ OC\cdot O\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., KNIGHT, *B.* **27**, 2225; ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 918, 2344; HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135; HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7** [1917], 261. — *B.* Durch Kondensation von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 684) und Benzaldehyd mit Hilfe von Salzsäure (E., ARBENZ, *A.* **333**, 235). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 171°; löslich in Äther, Alkohol und Benzol; gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung (E., A.).

Verbindung $C_{18}H_{13}O_6N$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Beim Kochen von α-Oxo-γ-phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-butyrolacton mit Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER jun., ARBENZ, *A.* **333**, 237). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (E., A.).

Verbindung $C_{23}H_{15}O_6N$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Oxo-γ-phenyl-β-[2-nitrophenyl]-butyrolactons (erhalten durch Verreiben mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser) durch Behandeln mit Benzoylchlorid (ERLENMEYER jun., ARBENZ, *A.* **333**, 236). — Farblose Rhomboeder (aus Alkohol). F: 162°; leicht löslich in Äther, Alkohol, schwerer in Benzol (E., A.).

2. ***2.5-Dioxo-3.4-diphenyl-furantetrahydrid, [α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{16}H_{12}O_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC & — & CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot & O\cdot & CO \end{matrix}$. Über Gemische der beiden stereoisomeren [α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure]-anhydride vgl. ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* **259**, 73, 84, 87; vgl. auch TILLMANNS, *A.* **258**, 89.

3. ***3.4-Dioxo-6-methyl-2-phenyl-chroman, 3.4-Dioxo-6-methyl-flavan*** bezw. ***3-Oxy-6-methyl-2-phenyl-chromon, 3-Oxy-6-methyl-flavon, 6-Methyl-flavonol*** $C_{16}H_{12}O_3$, Formel I bezw. II. *B.* Man läßt zu 2-Brom-5-methyl-

I. $CH_3\cdot C_6H_3<{}^{CO-CO}_{O-CH\cdot C_6H_5}$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<{}^{CO-C\cdot OH}_{O-C\cdot C_6H_5}$

2-[α-brom-benzyl]-cumaranon (S. 368) in siedendem Alkohol 2 Mol.-Gew. n/10-Kalilauge zutropfen (AUWERS, MÜLLER, *B.* **41**, 4239). Man kocht 3-Oximino-6-methyl-flavanon (S. 529) in essigsaurer Lösung mit 10%iger Schwefelsäure auf (AU., M., *B.* **41**, 4241). — Blaßgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 196—197° nach vorhergehendem Erweichen. Ziemlich

leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Eisessig, sehr wenig in kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. Gibt mit Alkalien intensiv gelbe, in Wasser schwer lösliche Salze. Wird durch siedende Natronlauge nur allmählich zersetzt.

4-Oxo-3-oximino-6-methyl-flavan, 3-Oximino-6-methyl-flavanon $C_{16}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-flavanon (S. 368) in Alkohol mit Amylnitrit und Salzsäure (D: 1,19) (AUWERS, MÜLLER, *B.* **41**, 4241; vgl. v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **37**, 775). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Methylalkohol). F: 148—149°. Löslich in Laugen mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (AU., M.). — Gibt beim Kochen in essigsaurer Lösung mit 10%iger Schwefelsäure 6-Methyl-flavonol (S. 528) (AU., M.).

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_3<\overset{CO-C:N\cdot OH}{O-CH\cdot C_6H_5}$]

4. ***3-Phenacyl-phthalid, ω-[Phthalidyl-(3)]-acetophenon*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4<\overset{CO}{CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)}>O$. *B.* Man löst 10 g o-Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und 14 g Acetophenon in 900 g Wasser, versetzt mit 40 ccm 10%iger Natronlauge, läßt 1 Tag stehen und säuert mit Salzsäure an (HAMBURGER, *M.* **19**, 439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142° (H.). Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in Alkohol (H.). — Verbraucht bei der Titration unter langsamer Neutralisation 1 Mol.-Gew. Alkali (FULDA, *M.* **20**, 704). Durch Kochen der alkoh. Lösung mit Kaliumcarbonat entsteht ein Kaliumsalz (fast farblose Nadeln) der (nicht näher beschriebenen) Chalkon-carbonsäure-(2) (vgl. Bd. X, S. 777, No. 2), das mit Salzsäure 3-Phenacyl-phthalid zurückliefert (F.).

Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_2$ vielleicht 1.3-Diphenyl-5-[2-carboxy-phenyl]-pyrazol-dihydrid-(4.5), s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2 g 3-Phenacyl-phthalid mit 0,9 g Phenylhydrazin 4—5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 170—190° (H., *M.* **19**, 444). Entsteht auch aus ω-[Phthalidyl-(3)]-acetophenon-phenylhydrazon (s. u.) durch Erhitzen im Druckrohr auf 170° (H., *M.* **19**, 447). — Schwefelgelbe Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 170° und 200° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol (H.). Leicht löslich in kaltem Alkali, langsam in Soda, löslich in Natriumdicarbonat-Lösung (H.). Reagiert sauer; läßt sich glatt titrieren (FULDA, *M.* **20**, 716).

[Formel: $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5$ (?), $C_6H_5\cdot N$——N]

Verbindung $C_{28}H_{24}ON_4 = C_6H_4<\overset{CO}{CH[CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5]}>N_2H\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Man erhitzt 3 g 3-Phenacyl-phthalid und 3 g Phenylhydrazin $4^1/_2$ Stdn. im geschlossenen Rohr auf 170—190° und verreibt das Produkt mit Eisessig (H., *M.* **19**, 453). — Gelbe Nädelchen. Sintert von 157° ab und schmilzt bei 163—175°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther, leicht löslich in heißem Eisessig.

ω-[Phthalidyl-(3)]-acetophenon-phenylhydrazon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{CO}{CH[CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5]}>O$. Zur Konstitution vgl. ZINK, *M.* **22**, 830. — *B.* Man erhitzt 2 g 3-Phenacyl-phthalid mit 0,9 g Phenylhydrazin 2 Stdn. auf dem Wasserbad und wäscht die erstarrte Masse mit Eisessig aus (H., *M.* **19**, 443). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 118—123°; sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, sehr wenig in Äther und Wasser (H.). Unlöslich in Laugen; beständig gegen kochende Alkalilaugen (H.). Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Phenylhydrazin ab (Z.). Wandelt sich beim Erhitzen ziemlich vollständig in die isomere Verbindung um (H.).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_3$.

1. ***4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzyl-furantetrahydrid, α-Oxo-γ-phenyl-β-benzyl-butyrolacton*** $C_{17}H_{14}O_3 = \begin{matrix} OC\text{——}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., KNIGHT, *B.* **27**, 2225; ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 918, 2344; HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135; HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] 7 [1917], 261. — *B.* Entsteht durch Reduktion von α-Oxo-γ-phenyl-β-benzal-butyrolacton (S. 534) mit Zinkstaub und Eisessig in zwei stereoisomeren Formen vom Schmelzpunkt 134° und 137° (E., *B.* **35**, 1937). Die bei 137° schmelzende Form entsteht auch durch Kondensation von Benzylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 699) und Benzaldehyd mit Hilfe von Salzsäure (E., *B.* **35**, 1938).

a) **Bei 134° schmelzende Form.** Blättchen (aus Wasser). F: 134°; gibt durch Reduktion mit Natriumamalgam und Aufkochen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung zwei stereoisomere α-Oxy-γ-phenyl-β-benzyl-butyrolactone (Syst. No. 2514) vom Schmelzpunkt 109° bis 110° und 155—156° (E., *B.* **35**, 1940).

b) Bei 137° schmelzende Form. Kalkspatähnliche Krystalle (aus Ligroin). F: 137°; unlöslich in Wasser, schwerer löslich als das bei 134° schmelzende Stereoisomere; liefert bei der Reduktion zwei stereoisomere bei 110° bezw. 155° schmelzende α-Oxy-γ-phenyl-β-benzyl-butyrolactone (E., *B.* **35**, 1940).

2. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton, α-Oxo-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton*** $C_{17}H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}OC\text{——}CH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., KNIGHT, *B.* **27**, 2225; ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 918, 2344; HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135; HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7** [1917], 261. — *B.* Beim Erhitzen von Phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 682) mit verd. Schwefelsäure (E., KN., *B.* **27**, 2223; E., LUX, *B.* **31**, 2220). Neben Phenylbrenztraubensäure beim Erhitzen von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester (Bd. X, S. 860) mit verd. Schwefelsäure (E., KN., *B.* **27**, 2222; vgl. E., ARBENZ, *A.* **333**, 229). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von α-Benzimino-hydrozimtsäure bezw. α-Benzamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° (PLÖCHL, *B.* **16**, 2817; E., KN., *B.* **27**, 2223; E., LUX, *B.* **31**, 2220). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (P.; E., KN.). Destilliert bei gewöhnlichem Druck größtenteils unzersetzt (E., LUX, *B.* **31**, 2224). — Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam und Aufkochen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung zwei stereoisomere α-Oxy-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolactone vom Schmelzpunkt 113° und 153° (Syst. No. 2514) (E., *B.* **35**, 1939; E., REIS, *A.* **333**, 277). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhält man das bei 153° schmelzende α-Oxy-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton und α-Oxy-β.δ-diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure (Bd. X, S. 362) (E., *B.* **35**, 1941; E., R., *A.* **333**, 280). Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) und Phenylbrenztraubensäure (E., KN.). Gibt beim Kochen der Natriumverbindung mit Methyljodid und absol. Alkohol die Verbindung $C_{18}H_{16}O_3$ (s. u.) (E., KN.), beim Kochen mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung die Verbindung $C_{24}H_{20}O_3$ (s. u.) (E., LUX, *B.* **31**, 2221). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{19}H_{16}O_4$ (s. u.) (E., A., *A.* **333**, 230), beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge die Verbindung $C_{24}H_{18}O_4$ (s. u.) (E., LUX, *B.* **31**, 2222). — Natriumverbindung. Blättchen. Leicht löslich in absol. Alkohol, schwer in Wasser (E., KN.; E., LUX).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_3$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolactons und Methyljodid beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung (ERLENMEYER, KNIGHT, *B.* **27**, 2226). — F: 102°; unlöslich in Wasser (E., KN.).

Verbindung $C_{24}H_{20}O_3$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton mit Benzylchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (E., LUX, *B.* **31**, 2221). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 67°; schwer löslich in Wasser, sonst ziemlich leicht löslich (E., LUX).

Verbindung $C_{19}H_{16}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Beim Kochen von α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton mit Essigsäureanhydrid (E., ARBENZ, *A.* **333**, 230). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (E., A.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton zurück (E., A.).

Verbindung $C_{24}H_{18}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf mit Natronlauge zu einem Brei angerührtes α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton (E., LUX, *B.* **31**, 2222). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137° (E., LUX).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3.4-dibenzyl-furantetrahydrid, [α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure]-anhydrid*** $C_{18}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot CO\end{matrix}$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) [„trans"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure]-anhydrid. *B.* Aus „trans"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure (Bd. IX, S. 941) und Acetylchlorid (STOBBE, v. VIGIER, *B.* **37**, 2667). — Sechsseitige Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 155°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. Lagert sich beim 6-stdg. Erhitzen auf 180° teilweise in das [„cis"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure]-anhydrid um.

b) [„cis"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure]-anhydrid. *B.* Aus „cis"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure und Acetylchlorid (ST., v. V., *B.* **37**, 2666). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 104°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure anfangs farblos, später tritt Rosafärbung auf. Lagert sich beim 6-stdg. Erwärmen auf 180° teilweise in das [„trans"-α.α'-Dibenzyl-bernsteinsäure]-anhydrid um.

2. ***4.5-Dioxo-3-methyl-3-phenyl-2-benzyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-methyl-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton, α-Oxo-β-methyl-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton*** $C_{18}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}OC—C(CH_3)\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Möglicherweise besitzt die S. 530 behandelte, aus α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton mit Methyljodid erhaltene Verbindung $C_{18}H_{16}O_3$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135.

3. ***ms-Xanthyl-acetylaceton*** $C_{18}H_{16}O_3$ = $C_6H_4<\frac{CH[CH(CO\cdot CH_3)_2]}{O}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1077. — *B.* Aus Xanthydrol (S. 129) und Acetylaceton in essigsaurer Lösung (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **143**, 240, 241; *Bl.* [3] **35**, 1012). — Farblose Nadeln. F: 141—142° (F., R.). — Wird durch Halogenwasserstoffsäuren leicht aufgespalten (F., R.).

6. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_3$.

1. ***4.5-Dioxo-2-phenyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-furantetrahydrid, α-Oxo-γ-phenyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton*** $C_{19}H_{18}O_3$ = $\begin{matrix}OC—CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., KNIGHT, *B.* **27**, 2225; ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 918, 2344; HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135; HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7** [1917], 261. — *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 718) und Benzaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (ERLENMEYER jun., MATTER, *A.* **337**, 281). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 212°; wird von Eisenchlorid grün gefärbt (E., M.).

2. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton*** $C_{19}H_{18}O_3$ = $\begin{matrix}OC—CH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., KNIGHT, *B.* **27**, 2225; ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 918, 2344; HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135; HEMMERLÉ, *A. ch.* [9] **7** [1917], 261. — Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

a) ***α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton vom Schmelzpunkt 186°.*** *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure und Cuminaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (E., *B.* **36**, 920, 2346; E., KEHREN, *A.* **333**, 238). Entsteht aus dem stereoisomeren Lacton bei 5-tägigem Kochen mit Eisessig (E., KE., *A.* **333**, 252). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (SÖLLNER, *A.* **333**, 239; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 204). F: 186°; leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, heißem Chloroform; Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelgrün (E., KE., *A.* **333**, 238). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Isopropyl-stilben (Bd. V, S. 650) (E., KE., *A.* **333**, 241). Durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalisch gehaltener Lösung und Ansäuern mit Salzsäure nach vollendeter Reduktion entsteht α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton (Syst. No. 2514) (E., *B.* **36**, 920, 2347; E., KE., *A.* **333**, 242). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstehen β-Phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (S. 386), β-Phenyl-β-cuminoyl-propionsäure (Bd. X, S. 772) und α-Oxy-β-phenyl-β-cuminal-propionsäure (Bd. X, S. 363) (E., *B.* **36**, 921; E., KE., *A.* **333**, 245; vgl. E., *B.* **38**, 3127). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$ (E., *B.* **36**, 2347; E., KE., *A.* **333**, 240), bei Behandlung der Kaliumverbindung mit Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ (E., *B.* **36**, 2348; E., KE., *A.* **333**, 240).

Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Aus dem bei 186° schmelzenden α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton und Essigsäureanhydrid (E., *B.* **36**, 2347; E., KE., *A.* **333**, 240). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°; leicht löslich (E., KE.).

Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Aus der Kaliumverbindung des bei 186° schmelzenden α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolactons und Benzoylchlorid (E., *B.* **36**, 2348; E., KE., *A.* **333**, 240). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 140° (E., KE.).

b) ***α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton vom Schmelzpunkt 198°.*** *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure und Cuminaldehyd durch Kondensation mit Salzsäure bei Winterkälte (neben der stereoisomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 186°) (E., *B.* **36**, 920, 2346; E., KE., *A.* **333**, 250). — Säulenförmige Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (SÖLLNER, *A.* **333**, 352). F: 198°; in absol. Alkohol etwas leichter löslich als das Isomere; gibt mit Eisenchlorid ebenfalls Grünfärbung, jedoch von anderem Farbenton als das Isomere (E., KE.). — Wird beim Kochen mit Eisessig innerhalb 5 Tagen vollständig in

das Isomere umgewandelt (E., Ke.). Verhält sich chemisch wie das Isomere (E., Ke.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$ (E., *B.* **36**, 2348; E., Ke.), bei Behandlung der Kaliumverbindung mit Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ (E., *B.* **36**, 2348; E., Ke.).

Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. Hall, Hynes, Lapworth, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Aus dem bei 198° schmelzenden α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (E., *B.* **36**, 2348; E., Ke., *A.* **333**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (E., Ke.).

Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. Hall, Hynes, Lapworth, *Soc.* **107** [1915], 135. — *B.* Aus der Kaliumverbindung des bei 198° schmelzenden α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolactons und Benzoylchlorid (E., *B.* **36**, 2348; E., Ke., *A.* **333**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (E., Ke.).

3. ***1.8-Dioxo-9-phenyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-9-phenyl-oktahydroxanthen*** $C_{19}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzal-bis-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 893) mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (Vorländer, Strauss, *A.* **309**, 375). Man erhitzt ein Gemisch von 68 g Dihydroresorcin (Bd. VII, S. 554), 34 g Benzaldehyd und 150 ccm Eisessig 8 Stunden im Wasserbade (V., St.). — Farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 255°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100—125° in 1.8-Dioxo-9-phenyl-acridindekahydrid (Syst. No. 3225) über.

```
                    C6H5
H2C⟋ CO ⟍C⟋ CH ⟍C⟋ CO ⟍CH2
H2C⟍ CH2 ⟋C⟍ O ⟋C⟍ CH2 ⟋CH2
```

1.8-Dioxo-9-[4-nitro-phenyl]-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-9-[4-nitro-phenyl]-oktahydroxanthen $C_{19}H_{17}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_{13}H_{13}O_3$. *B.* Durch Erwärmen eines Gemisches von 4-Nitro-benzaldehyd, Dihydroresorcin und Eisessig (V., St., *A.* **309**, 376). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246° (Bräunung).

7. **1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-phenyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-phenyl-oktahydroxanthen** $C_{23}H_{26}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzal-bis-dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 893) mit Essigsäureanhydrid (Vorländer, Strauss, *A.* **309**, 379). Man erhitzt ein Gemisch von Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559), Benzaldehyd und Eisessig mehrere Stunden im Wasserbade (V., St.). — F: 200°.

```
                       C6H5
H2C⟋ CO ⟍C⟋ CH ⟍C⟋ CO ⟍CH2
(CH3)2C⟍ CH2 ⟋C⟍ O ⟋C⟍ CH2 ⟋C(CH3)2
```

8. **1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-[4-isopropyl-phenyl]-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-[4-isopropyl-phenyl]-oktahydroxanthen** $C_{26}H_{32}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemisches aus Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559), Cuminaldehyd und Eisessig (Vorländer, Strauss, *A.* **309**, 380). — F: gegen 173°.

```
                    C6H4·CH(CH3)2
H2C⟋ CO ⟍C⟋ CH ⟍C⟋ CO ⟍CH2
(CH3)2C⟍ CH2 ⟋C⟍ O ⟋C⟍ CH2 ⟋C(CH3)2
```

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3.4-diphenyl-furandihydrid, [Stilben-α.α'-dicarbonsäure]-anhydrid, Diphenylmaleinsäureanhydrid*** $C_{16}H_{10}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=}{=}C\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α.α'-Dicyan-stilben (Bd. IX, S. 944) durch Kochen mit alkoh. Kali und darauffolgendes Ansäuern der Lösung (Reimer, *B.* **13**, 743). Beim 24-stündigen Stehenlassen der Lösung von α.α'-Dicyan-stilben in konz. Schwefelsäure (Mendelssohn-Bartholdy, *B.* **40**, 4406). Durch Erhitzen von α.α'-Dicyan-stilben mit Eisessig und konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 185° (Heller, *A.* **358**, 355). Durch Kochen von Diphenylmaleinsäureimid (Syst. No. 3226) mit Kalilauge und Ansäuern der Lösung (Rei., *B.* **13**, 746). Beim Schmelzen von Diphenylfumarsäure (Bd. IX, S. 945) (Rügheimer, *B.* **15**, 1627; Japp, Lander, *Soc.* **71**, 143). Entsteht in kleiner Menge neben viel Benzoesäure bei der Einw. von Brom auf Phenylessigsäure

bei 230—240° (Rei., *B.* 13, 747). Bildet sich neben Diphenylfumarsäure aus Phenylbromessigsäureäthylester durch Behandlung mit Natrium in absol. Äther, Erwärmen des entstandenen Estergemischs mit konz. Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure (Rüg., *B.* 15, 1626). Entsteht durch Einw. von alkoh. Kali auf Phenylbromacetonitril (Bd. IX, S. 453) zunächst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur, Verjagen des Alkohols unter Wasserzusatz und Ansäuern mit Salzsäure (Rei., *B.* 14, 1800; Anschütz, Bendix, *A.* 259, 63). Bei langsamem Erhitzen von Mandelsäure unter 500 mm Druck bis auf 190°, neben Benzaldehyd (Bischoff, Walden, *A.* 279, 120; vgl. Savariau, *C. r.* 146, 297). Durch Behandeln von 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (F: 110°) (Bd. VII, S. 507) mit Natriumhypobromitlösung und Ansäuern der Lösung (Japp, Lander, *Soc.* 71 132). Neben Diphenylfumarsäure beim Behandeln von 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-essigsäure-(1) (Bd. X, S. 782) (Japp, Murray, *Soc.* 71, 152) oder von 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 977) (J., L., *Soc.* 71, 142) mit Natriumhypobromitlösung und Ansäuern der Lösung. — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Jenssen, *A.* 259, 64; Drugman, *Z. Kr.* 50 [1912], 576; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 206). Fluoresciert grün (Bi., Wa.). F: 155° (Rei., *B.* 13, 743), 156° (Rüg., *B.* 15, 1626), 156—157° (J., L., *Soc.* 71, 132), 157° (Heller, *A.* 358, 355). Sublimiert unzersetzt (Rei., *B.* 13, 743). Kp_{15}: 236° (Ansch., Bend., *A.* 259, 64). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem (Rei., *B.* 13, 743). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther (Ansch., Bend., *A.* 259, 64). Unlöslich in kalten Alkalicarbonaten, schwer löslich in Ammoniak (Rei., *B.* 13, 745). — Eine alkal. Lösung des Anhydrids, die die Salze der Diphenylmaleinsäure enthält, reduziert beim Kochen Silber- und Kupferlösungen und wird durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte zu Benzoesäure oxydiert (Rei., *B.* 13, 745). Durch Behandlung mit Natriumamalgam in stark verdünnter alkalischer Lösung (Rei., *B.* 14, 1802) oder durch Behandlung mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (Ansch., Bend., *A.* 259, 68, 71) entstehen die beiden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäuren (Bd. IX, S. 930, 932). Zur Nitrierung vgl. Heller, *A.* 358, 355. Beim Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid mit wäßr. Ammoniak im Einschlußrohr auf 180° (Rei., *B.* 13, 746) oder beim Kochen mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak (Mendelssohn-Bartholdy, *B.* 40, 4406) entsteht Diphenylmaleinsäureimid. Verbindet sich nicht mit Brom (Rei., *B.* 13, 745). Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100° eine Verbindung $(C_{16}H_{10}O_3)_x$ (s. u.) (Delisle, *A.* 269, 92). Liefert beim Erhitzen mit Phenylessigsäure und Natriumacetat auf 220—225° 5-Oxo-3.4-diphenyl-2-benzal-furandihydrid (Benzaldiphenylmaleid) (S. 399) (Gabriel, G. Cohn, *B.* 24, 3229). Beim allmählichen Erhitzen mit m-Tolylessigsäure und Natriumacetat bis auf 250° entsteht 5-Oxo-3.4-diphenyl-2-[3-methyl-benzal]-furandihydrid (m-Xylyliden-diphenylmaleid) (S. 400) (Gysae, *B.* 26, 2481). Beim Erhitzen mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Äthylamin im Einschlußrohr auf 100° erhält man N-Äthyldiphenylmaleinsäureimid (Syst. No. 3226) (Gysae, *B.* 26, 2478), beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Anilin auf 120° N-Phenyl-diphenylmaleinsäureimid (Syst. No. 3226) (Ansch., Bend., *A.* 259, 65). Beim Erhitzen mit Piperidin und Alkohol im Einschlußrohr auf 100° entsteht das Piperidinsalz des Diphenyl-maleinsäure-monopiperidids (Syst. No. 3038) (Gy.).

Verbindung $(C_{16}H_{10}O_3)_x$. *B.* Bei 15-stündigem Erhitzen von 5,6 g Diphenylmaleinsäureanhydrid mit 100 ccm 15,5%iger Natronlauge auf 100° (Delisle, *A.* 269, 92). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt weit oberhalb 250°. Löslich in Eisessig und Benzol, sonst unlöslich.

[4.4'-Dibrom-stilben-α.α'-dicarbonsäure]-anhydrid, Bis-[4-brom-phenyl]-maleinsäureanhydrid $C_{16}H_8O_3Br_2$ = $BrC_6H_4 \cdot C{=}C \cdot C_6H_4Br$ / $OC \cdot O \cdot CO$ (ringförmig verbunden). *B.* Durch Verseifen von 4.4'-Dibrom-α.α'-dicyan-stilben (Bd. IX, S. 945) mit warmer 10%iger alkoh. Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern (W. Wislicenus, Elvert, *B.* 41, 4126). — Gelbe Nädelchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 208—210°.

[3.3'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure]-anhydrid, Bis-[3-nitro-phenyl]-maleinsäureanhydrid $C_{16}H_8O_7N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{=}C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $OC \cdot O \cdot CO$ (ringförmig verbunden). *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 1 g 3.3'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben (Bd. IX, S. 946) mit 15 g Eisessig und 1,5 g konz. Salzsäure im Druckrohr auf 185—190°, Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung (Heller, *A.* 358, 359). — Nadeln. F: 249—249,5°. Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton und Eisessig. — Führt man das Anhydrid in das Natriumsalz der zugehörigen Säure über, erwärmt dieses mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad und säuert die Lösung an, so erhält man [3.3'-Azoxy-stilben-α.α'-dicarbonsäure]-anhydrid $ON_2 \langle {C_6H_4 \cdot C \cdot CO \atop C_6H_4 \cdot C \cdot CO} \rangle O$ (Syst. No. 4571).

[4.4'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure]-anhydrid, Bis-[4-nitro-phenyl]-maleinsäureanhydrid $C_{16}H_8O_7N_2 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{=\!=}C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ OC \cdot O \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 4 g 4.4'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben (Bd. IX, S. 946) mit 60 g Eisessig und 9 g konz. Salzsäure 6 Stdn. im Druckrohr auf 185—190° (HELLER, *A.* **332**, 258, 281). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 197°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Pyridin, schwerer in Äther und heißem Alkohol, sehr wenig in Ligroin. Wird von verd. Sodalösung langsam gelöst.

2. ***3-Benzoyl-cumarin*** $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4\!\left<\begin{matrix} CH:C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ O{-\!-}CO \end{matrix}\right.$. *B.* Aus Benzoylessigester und Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4497). Beim Erwärmen von Salicylal-bis-piperidin (Syst. No. 3038) oder Salicylal-anilin mit Benzoylessigester (K., A.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Eisessig und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Spaltet beim Kochen mit konz. Alkalilauge Salicylaldehyd ab.

Oxim $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4\!\left<\begin{matrix} CH:C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5 \\ O{-\!-}CO \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von 3-Benzoylcumarin mit Hydroxylaminhydrochlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure (K., A., *B.* **37**, 4498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—150°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Benzol, leicht in warmem Benzol und Alkohol, unlöslich in kaltem Ligroin. — Wird beim Kochen mit verd. Säuren unter Abspaltung von 3-Benzoyl-cumarin gelöst.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-benzhydryl-furandihydrid, Benzhydrylmaleinsäureanhydrid, [γ.γ-Diphenyl-citraconsäure]-anhydrid*** $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C \cdot CH(C_6H_5)_2 \\ OC \cdot O \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben [γ.γ-Diphenyl-itaconsäure]-anhydrid (s. u.) beim Erhitzen von γ.γ-Diphenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 948) unter vermindertem Druck (10—20 mm) (FITTIG, RIECHE, *A.* **330**, 355). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), Tafeln mit 1 Mol Krystallbenzol (aus Benzol). F: 96—98°. Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Äther und Benzol. — Wird durch Kochen mit Natronlauge oder durch Erhitzen mit Wasser auf ca. 200° im Einschlußrohr in γ.γ-Diphenyl-itaconsäure verwandelt.

2. ***2.5-Dioxo-3-diphenylmethylen-furantetrahydrid, Diphenylmethylenbernsteinsäureanhydrid, [γ.γ-Diphenyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{matrix} H_2C{-\!-}C:C(C_6H_5)_2 \\ OC \cdot O \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus γ.γ-Diphenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 948) und Acetylchlorid in der Kälte (STOBBE, KOHLMANN, *A.* **308**, 98). Beim Erhitzen von γ.γ-Diphenyl-itaconsäure unter vermindertem Druck (10—20 mm), neben wenig [γ.γ-Diphenyl-citraconsäure]-anhydrid (FITTIG, RIECHE, *A.* **330**, 354). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform) oder Nadeln (aus Benzol). F: 147—150° (F., R.), 151—152° (ST., K.). Schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (F., R.), leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol, löslich in 75 Tln. siedendem und 130 Tln. kaltem absolutem Äther (ST., K.). — Ist gegen kaltes Wasser sehr beständig; beim Kochen mit Wasser sowie bei Behandlung mit Natronlauge entsteht γ.γ-Diphenyl-itaconsäure (ST., K.). Über Bildung eines farbigen Zwischenproduktes bei der Hydrolyse durch alkoh. Natronlauge vgl. ST., *B.* **41**, 3721, 3723.

3. ***4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzal-furantetrahydrid, α-Oxo-γ-phenyl-β-benzal-butyrolacton*** $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{matrix} OC{-\!-}C:CH \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Sättigen eines gut gekühlten Gemisches von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure mit Chlorwasserstoff (ERLENMEYER jun., *B.* **32**, 1450). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Chloroform). Monoklin prismatisch (BRUHNS, *B.* **32**, 1451; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 253). F: 167° (E. jun., *B.* **32**, 1451). Löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser (E. jun., *B.* **32**, 1451). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad zwei stereoisomere α-Oxo-γ-phenyl-β-benzyl-butyrolactone vom Schmelzpunkt 134° und 137° (S. 529, 530); beim Kochen mit überschüssigem Zinkstaub und Eisessig entsteht eine Säure $C_{17}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 143°, die durch Kochen

mit verd. Salzsäure in eine isomere Säure $C_{17}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 97° übergeht (E. jun., *B.* 35, 1937, 1941). Addiert Brom in Chloroform-Lösung unter Bildung von zwei nicht näher untersuchten Verbindungen (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 135° und farblose Warzen vom Zersetzungspunkt 209°) (E. jun., *B.* 32, 1452). Beim Erhitzen mit Natronlauge oder Salpetersäure wird Benzaldehyd abgespalten (E. jun., *B.* 32, 1453). Beim Behandeln mit kalter Alkalilauge entstehen die Salze der γ-Oxy-α-oxo-γ-phenyl-β-benzal-buttersäure (Bd. X, S. 976) (E. jun., *B.* 32, 1452).

4. ***5-Oxo-2-phenyl-4-benzoyl-furan-dihydrid-(4.5), γ-Phenyl-α-benzoyl-Δ^β.γ-crotonlacton*** $C_{17}H_{12}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC$——CH / $OC \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BORSCHE, FELS, *B.* 39, 1813. — *B.* Durch Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von Phenacyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (Bd. X, S. 832) mit konzentriertem alkoholischem Kali und Zersetzen des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1488). Entsteht auch bei der Destillation von Phenacyl-benzoyl-essigsäure-äthylester unter 40 mm Druck (K., P.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 135° (K., P.). Kleine Mengen lassen sich unzersetzt destillieren (K., P.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (K., P.). — Wandelt sich beim Kochen mit rauchender Salzsäure in 2.5-Diphenyl-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2582) um (K., P.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° entsteht 2.5-Diphenyl-furan (S. 81) (K., P.). — $KC_{17}H_{11}O_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (K., P.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Kalilauge.

Verbindung $C_{29}H_{24}ON_4$. *B.* Bei ½-stdg. Erwärmen von γ-Phenyl-α-benzoyl-Δ^β.γ-crotonlacton (s. o.) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3059). — Körnig-krystallinisch. Schmilzt gegen 100°. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

5. ***3.5-Dioxo-4-phenyl-2-benzal-furantetrahydrid, β-Oxo-α-phenyl-γ-benzal-butyrolacton*** bezw. ***3-Oxy-5-oxo-4-phenyl-2-benzal-furan-dihydrid, β-Oxy-α-phenyl-γ-benzal-Δ^α.β-crotonlacton*** $C_{17}H_{12}O_3$ = $C_6H_5 \cdot HC$——CO / $OC \cdot O \cdot C{:}CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C$═$C \cdot OH$ / $OC \cdot O \cdot C{:}CH \cdot C_6H_5$, ***Pulvinon,*** Isooxalyldibenzylketon. *B.* Durch Erhitzen von α.α'-Oxalyl-dibenzylketon (Bd. VII, S. 875) auf 225—230° (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 277). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 1 Tl. Oxalyl-bis-benzylcyanid (Bd. X, S. 912) mit 3 Tln. 60%iger Schwefelsäure (VOLHARD, *A.* 282, 11, 20; vgl. CL., E., *A.* 284, 297). — Blättchen (aus Alkohol). F: 248° bis 249° (CL., E.), 231—233° (V.). Sehr wenig löslich, am leichtesten noch in siedendem Aceton (CL., E.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt (CL., E.). — Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat entstehen Benzaldehyd, Oxalsäure, Benzoylameisensäure und Benzoesäure (CL., E., *A.* 284, 281). Beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkal. Lösung entsteht Phenyl-cinnamoyl-essigsäure (?) (Bd. X, S. 779) (CL., E., *A.* 284, 283). Liefert beim Kochen mit Kalilauge Dibenzylglykolsäure (Bd. X, S. 350) (CL., E., *A.* 284, 284, 294). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen neben wenig Dibenzylketon Phenylessigsäure, Dibenzylglykolsäure, β-Oxy-α.γ-diphenyl-brenzweinsäure (Bd. X, S. 530) und Phenylbrenztraubensäure (CL., E., *A.* 284, 286, 296). Beim Kochen mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid bildet sich β-Acetoxy-α-phenyl-γ-benzal-Δ^α.β-crotonlacton (Syst. No. 2516) (CL., E., *A.* 284, 281). — $NaC_{17}H_{11}O_3 + 4H_2O$. Gelbe Nädelchen (CL., E., *A.* 284, 279). — $KC_{17}H_{11}O_3 + 4H_2O$. Gelbe Nädelchen (CL., E., *A.* 284, 279). — $AgC_{17}H_{11}O_3$. Gelber Niederschlag (CL., E., *A.* 284, 280). — $Ba(C_{17}H_{11}O_3)_2 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (CL., E., *A.* 284, 280).

Acetylderivat der Enolform des Pulvinons $C_{19}H_{14}O_4$ = $C_6H_5 \cdot C$═$C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ / $OC \cdot O \cdot C{:}CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 2516.

6. ***Lacton der [3-Oxy-3-phenyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure*** $C_{17}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben [3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure beim Eintragen von γ.γ-Diphenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 948) in kalte konzentrierte Schwefelsäure (STOBBE, VIEWEG, *B.* 35, 1728, 1735). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 119—120°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Mit Alkalien entstehen die Salze der [3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure.

[Formel: C_6H_4<CO>CH——CH_2 / C(C_6H_5)·O·CO]

Semicarbazon $C_{18}H_{15}O_3N_3 = C_{17}H_{12}O_2{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Lacton und Semicarbazid-hydrochlorid (ST., V., *B.* 35, 1736). — Nadeln (aus viel Alkohol). Zersetzt sich gegen 260°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-diphenylmethylen-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-diphenylmethylen-bernsteinsäure]-anhydrid, [α-Methyl-γ.γ-diphenyl-itaconsäure]-anhydrid*** $C_{18}H_{14}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C$—$CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Beim Erwärmen von α-Methyl-γ.γ-diphenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 951) mit der 6-fachen Menge Acetylchlorid (STOBBE, GOLLÜCKE, *B.* **39**, 1067). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 146°.

2. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-styryl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-γ-styryl-butyrolacton*** $C_{18}H_{14}O_3$ = OC—$CH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man übergießt äquimolekulare Mengen Phenylbrenztraubensäure und Zimtaldehyd mit Salzsäure und leitet in die Lösung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein (ERLENMEYER jun., BRAUN, *A.* **333**, 267). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung grün.

3. ***γ-Phenyl-α-phenacyl-$\Delta^{\beta.\gamma}$-crotonlacton*** $C_{18}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC$—$CH$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Diphenacylessigsäure (Bd. X, S. 833) mit $1^1/_2$—2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf 100° (KLOBB, *C. r.* **130**, 1255; *Bl.* [3] **23**, 526). — Blättchen (aus Benzol). F: 162°. Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge Diphenacylessigsäure.

4. ***β-Truxinsäure-anhydrid*** $C_{18}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO$ >O. *B.* Aus β-Truxinsäure (Bd. IX, S. 951) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (LIEBERMANN, DRORY, *B.* **22**, 128; L., SACHSE, *B.* **26**, 835 Anm. 1) oder mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 220° (L., D., *B.* **22**, 680). Aus β-Truxinsäure-dichlorid und β-truxinsaurem Natrium (DRORY, *B.* **22**, 2260). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 116° (L., D., *B.* **22**, 128). — Liefert bei längerem Erhitzen auf 260—270° viel Zimtsäure (L., *B.* **22**, 2246). Geht durch Lösen in Alkalien in β-Truxinsäure über (L., D., *B.* **22**, 128).

5. ***γ-Truxillsäure-anhydrid*** $C_{18}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Truxillsäure (Bd. IX, S. 952) oder von γ-Truxillsäure (Bd. IX, S. 956) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (LIEBERMANN, DRORY, *B.* **22**, 126, 127) oder mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 210° (D., *B.* **22**, 2260). Bei der Behandlung von γ-Truxillsäure-dichlorid mit γ-truxillsaurem Natrium (D., *B.* **22**, 2261). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 191° (LIE., D., *B.* **22**, 126, 127). — Liefert bei der Destillation Zimtsäure und einen Kohlenwasserstoff (LIE., D., *B.* **22**, 127). Gibt beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 160° γ-Truxillsäure (LIE., D., *B.* **22**, 127). Beim Erhitzen mit wenig Phenylhydrazin auf 150° entsteht die Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2$ (Bd. IX, S. 956) (LANGE, *B.* **27**, 1412).

[Formel: $C_6H_5\cdot HC$—CH; CO—O—CO; HC—$CH\cdot C_6H_5$]

Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4<\frac{CO}{CO}>N\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $(C_6H_5)_2C_4H_4<\frac{CO\cdot N\cdot C_6H_5}{CO\cdot NH}$ s. Bd. IX, S. 956.

6. ***[1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid*** $C_{18}H_{14}O_3$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (Bd. IX, S. 958) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 170° (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 99) oder durch Behandeln mit kaltem Acetylchlorid (STOBBE, *B.* **40**, 3382). — Krystallinisch. F: 145—150° (M., B.), 155° (ST.). Löslich in warmer Natronlauge (M., B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (ST.).

[Formel: C_6H_4<$CH(C_6H_5)$—$CH\cdot CO$ / CH_2—$CH\cdot CO$ >O]

7. ***Lacton der α-[3-Oxy-3-phenyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-propionsäure*** $C_{18}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α-[3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-propionsäure aus α-Methyl-γ.γ-diphenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 951) durch Einw. von konz. Schwefelsäure unter guter Kühlung (STOBBE, GOLLÜCKE, *B.* **39**, 1067). — Farblose Prismen (aus Chloroform).

[Formel: C_6H_4<CO—CH—$CH\cdot CH_3$ / $C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO$]

F: 94°. Unlöslich in Sodalösung, langsam löslich in Natronlauge unter Verwandlung in α-[3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-propionsäure.

4. **9.10-Oxido-9.10-diacetonyl-phenanthren-dihydrid-(9.10)**, Anhydrodiacetonphenanthrenchinon $C_{20}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. VIII, S. 479.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C$—O—$C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

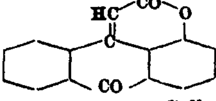
1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_8O_3$.

1. ***[Anthracen-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid*** $C_{16}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Anthracen-dicarbonsäure-(2.3) (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 11). — Gelbrote Nadeln.

2. ***4.7-Dioxo-2.3; 5.6-dibenzo-cumaron-dihydrid-(4.7), 1'.4'-Dioxo-brasandihydrid, Brasanchinon*** $C_{16}H_8O_3$, Formel I. Stellungsbezeichnung für vom Namen „Brasanchinon" abgeleitete Namen s. in Formel II.

3. ***2.3-Dioxo-4.5; 6.7-dibenzo-cumaran, Lacton der [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure*** $C_{16}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringen Mengen Diphensäure durch 6—8-stdg. Kochen von Phenanthrenchinon mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (R. Meyer, Spengler, *B.* **38**, 440). Durch 6—8-stdg. Kochen von Phenanthrenchinon mit Glykolsäure und methylalkoholischer Kalilauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (R. M., Sp.). Man erhitzt Phenanthrenchinon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbad, erwärmt die hierbei neben anderen Produkten entstandene Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$(?) (Bd. VII, S. 802) mit wäßr. Natronlauge und neutralisiert die Lösung (Scharwin, *B.* **38**, 1271). — Orangefarbene Nadeln (aus siedendem Benzol, Eisessig oder Toluol). F: 220—221° (Zers.) (R. M., Sp.). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (R. M., Sp.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd Tetrabenzoxanthon (S. 402) (R. M., Sp.). Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung und Ansäuern der Reaktionslösung 4.5; 6.7-Dibenzo-cumaran (S. 82) (R. M., Sp.). Löst sich in Alkalien unter Bildung der Salze der [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure (Bd. X, S. 977) (R. M., Sp.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, Eisessig und etwas wasserfreiem Natriumacetat die Verbindung $C_6H_4 \cdot C$—$C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ / $C_6H_4 \cdot C$—$N \cdot NH \cdot C_6H_5$ >CO (Syst. No. 3227) (R. M., Sp.).

4. ***4.5(CO)-Benzoylen-cumarin, Lacton der [4-Oxy-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure*** („Anthracumarin") $C_{16}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Zimtsäure und überschüssiger konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Schwefelsäure (v. Kostanecki, *B.* **20**, 3141). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 260°. Sublimiert in gelben Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol (die Lösung fluoresciert wie Eosinlösung), leicht in heißem Eisessig und in Benzol. Löst sich in Alkalien erst beim Kochen mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auch die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.



5. ***[Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10)]-anhydrid*** $C_{16}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-α-[2-carboxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. XIV, S. 574), erwärmt die Diazolösung gelinde und krystallisiert den hierbei entstehenden Niederschlag aus

Eisessig um (PSCHORR, *B.* **39**, 3115). — Fast farblose Nadeln. F: 283—284° (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit Ammoniak [Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10)]-imid (Syst. No. 3227). Liefert mit Zinkchlorid und Resorcin bei 210—226° eine rote Schmelze, deren alkal. Lösung grün fluoresciert.

2. **1-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)]-phthalan** $C_{17}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei 1.3-Bis-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-phthalan, S. 581.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2>O}{C=}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$

3. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_3$.

1. ***4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzal-[1.4-pyran]-dihydrid*** $C_{18}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH$ / $OC-O-\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$ oder ***2-Oxo-6-phenyl-3-benzoyl-[1.2-pyran], 6-Phenyl-3-benzoyl-pyron-(2)*** $C_{18}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C:CH\cdot CH$ / $OC-O-\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, die möglicherweise so zu formulieren ist, s. S. 576.

2. ***2.5-Dibenzoyl-furan*** $C_{18}H_{12}O_3$ = HC——CH / $C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dehydroschleimsäure-dichlorid (Syst. No. 2595) und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (PHELPS, HALE, *Am.* **25**, 457). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 107° (korr.). Sublimierbar. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin und Äther. — Bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) entstehen 2-, 3- und 4-Nitro-benzoesäure, in geringer Menge eine in Alkohol unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 194—195° und x-Nitro-[2.5-dibenzoyl-furan] (s. u.). Bromwasser liefert bei 140° im geschlossenen Rohr Dibrommaleinsäure und die drei Brombenzoesäuren.

2.5-Dibenzoyl-furan-dioxim $C_{18}H_{14}O_3N_2$ = HC——CH / $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) Dioxim vom Schmelzpunkt 213—214°. *B.* Aus 2.5-Dibenzoyl-furan und Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung, neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 243—245° (s. u.), von dem es sich durch die geringere Löslichkeit seines Natriumsalzes in verd. Natronlauge trennen läßt (PH., HA., *Am.* **25**, 460). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214° (bei schnellem Erhitzen). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Chloroform. — Geht beim Erhitzen zum Teil in das Isomere vom Schmelzpunkt 243—245° über. Das Natriumsalz zerfällt in wäßr. Lösung unter Abscheidung des freien Dioxims.

b) Dioxim vom Schmelzpunkt 243—245°. *B.* s. o. — Platten (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 243—245° unter Zersetzung (PH., HA., *Am.* **25**, 460). — Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Chloroform.

2.5-Dibenzoyl-furan-bis-phenylhydrazon $C_{30}H_{24}ON_4$ = HC——CH / $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dibenzoyl-furan mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (PH., HA., *Am.* **25**, 460). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 155—156° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther oder Eisessig.

x-Nitro-[2.5-dibenzoyl-furan] $C_{18}H_{11}O_5N = C_{18}H_{11}O_3(NO_2)$. *B.* Aus 2.5-Dibenzoylfuran durch Salpetersäure (D: 1,4), neben anderen Produkten (PH., HA., *Am.* **25**, 459). — Krystalle. F: 130—131°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

3. ***2.5-Dioxo-3.4-dibenzal-furantetrahydrid, Dibenzalbernsteinsäure-anhydrid, α.δ-Diphenyl-fulgid*** $C_{18}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:C$——$C:CH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Aus Dibenzalbernsteinsäure (Bd. IX, S. 959) und der 7—10-fachen Menge Acetylchlorid (STOBBE, NAOÚM, *B.* **37**, 2244). — Citronengelbe Tafeln. Monoklin prismatisch (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 160; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 503). F: 203—204° (STOBBE, *C.* **1900 II**, 561; ST., N., *B.* **37**, 2244). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, ziemlich löslich in Eisessig, sehr wenig in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff; löslich in wäßriger oder alkoholischer Natronlauge (ST., N., *B.* **37**, 2244). Absorptionsspektrum: ST., *A.* **349**, 367; **380**, 4.

— Bei längerer Belichtung der Krystalle oder der jodhaltigen Chloroform- oder Benzollösung entstehen zwei stereoisomere [1-Phenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydride (s. u.); in Gegenwart von Luft werden beide Anhydride am Licht sehr rasch in [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid (S. 541) übergeführt (St., *B.* **40**, 3373; *Ch. Z.* **31**, 976; St., Privatmitteilung). Weitere Angaben über das Verhalten im Licht: St., *A.* **359**, 25, 33. Die feste Substanz wird beim Abkühlen auf —180° blaßgelb, beim Erwärmen auf 80—160° braun; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (St., *A.* **380**, 20; *B.* **37**, 2239, 2465). Die Lösungen des α.δ-Diphenyl-fulgids ändern bei verschiedenen Temperaturen weder die Farbe, noch das Mol.-Gew. (St., *B.* **37**, 2466). α.δ-Diphenyl-fulgid ist sehr beständig gegen siedendes Wasser und heiße Sodalösung (St., N., *B.* **37**, 2244). α.δ-Diphenyl-fulgid liefert mit Piperidin bei Gegenwart von Wasser das Piperidinsalz der Dibenzalbernsteinsäure (Syst. No. 3038) (St., N., *B.* **37**, 2245).

4. ***2.5-Dioxo-3-methyl-4-fluorenyliden-furantetrahydrid, [α-Methyl-α'-fluorenyliden-bernsteinsäure]-anhydrid, [α-Methyl-γ.γ-diphenylen-itaconsäure]-anhydrid*** $C_{18}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Übergießen von α-Methyl-γ.γ-diphenylen-itaconsäure (Bd. IX, S. 960) mit kaltem Acetylchlorid (Stobbe, Gollücke, *B.* **39**, 1069). — Grünstichig gelbe Substanz. F: 147—148° (aus Schwefelkohlenstoff) (St., G.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther (St., G.). — Über Bildung eines farbigen Zwischenproduktes bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge vgl. St., *B.* **41**, 3721.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C:C\text{——}CH\cdot CH_3 \quad (OC\cdot O\cdot CO)$$

5. ***[1-Phenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid***

$$C_{18}H_{12}O_3 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO \\ CH\text{=====}C\text{——}CO \end{matrix}\!>\!O.$$

a) Hochschmelzendes [1-Phenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid. *B.* Neben der niedrigschmelzenden Form (s. u.) bei längerer Belichtung einer jodhaltigen Chloroform- oder Benzollösung des α.δ-Diphenyl-fulgids (S. 538) in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoffatmosphäre (Stobbe, *Ch. Z.* **31**, 976; St., Privatmitteilung). — F: 223° (St., *C.* **1900 II**, 561; St., Privatmitt.). Die entsprechende Säure schmilzt bei 208—210° nach vorherigem Erweichen (St., Privatmitt.). — Geht bei Belichtung in jodhaltigem Benzol oder Chloroform bei Gegenwart von Luft in [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid (S. 541) über (St., *Ch. Z.* **31**, 976). Über Bildung eines farbigen Zwischenproduktes bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge vgl. St., *B.* **41**, 3721.

b) Niedrigschmelzendes [1-Phenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid. *B.* Neben der hochschmelzenden Form (s. o.) bei längerer Belichtung einer jodhaltigen Chloroform- oder Benzollösung des α.δ-Diphenyl-fulgids (S. 538) in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoffatmosphäre (Stobbe, *Ch. Z.* **31**, 976; St., Privatmitteilung). — F: 172—175° (St., *C.* **1900 II**, 561; St., Privatmitt.). Der Schmelzpunkt der entsprechenden Säure war nicht bestimmbar (St., Privatmitt.). — Geht bei Belichtung in jodhaltigem Benzol oder Chloroform bei Gegenwart von Luft in [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid über (St., *Ch. Z.* **31**, 976).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_3$.

1. ***6-Methyl-4-phenyl-5-benzoyl-pyron-(2)*** $C_{19}H_{14}O_3$ =

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot C(C_6H_5):CH \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}O\text{——}\overset{|}{C}O \end{matrix}$$

oder ***4.6-Diphenyl-5-acetyl-pyron-(2)*** $C_{19}H_{14}O_3$ =

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot C(C_6H_5):CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\text{——}O\text{——}\overset{|}{C}O \end{matrix}.$$

B. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzoylaceton und Phenylpropiolsäureäthylester mit 0,5 g Natriumäthylat (Ruhemann, *Soc.* **75**, 416). — Prismen (aus Alkohol). F: 143—144°. Kp_{12}: 260—270°. — Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Ammoniak und Silbernitrat entsteht das Silbersalz der δ-Imino-β.δ-diphenyl-γ-acetyl-α-butylen-α-carbonsäure (Bd. X, S. 838).

2. ***2.5-Dioxo-3-benzal-4-[α-methyl-benzal]-furantetrahydrid, [Benzal-(α-methyl-benzal)-bernsteinsäure]-anhydrid, α-Methyl-α.δ-diphenyl-fulgid***

$$C_{19}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(CH_3):C\text{——}C:CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}.$$

B. Beim Behandeln von α-Methyl-α.δ-diphenyl-fulgensäure (Bd. IX, S. 961) mit Acetylchlorid (Stobbe, *A.* **380**, 56). — Citronengelbe Krystalle

(aus Äther). F: 148° (St., *A*. **380**, 56). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform (St., *A*. **380**, 56). Absorptionsspektrum: St., *A*. **349**, 367; **380**, 4. Wird beim Abkühlen auf —80° blaßgelb, beim Erwärmen auf 88—92° hellbraun; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (St., *A*. **380**, 20).

3. ***Lacton der 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-essigsäure-(1)*** $C_{19}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-essigsäure-(1) (Bd. X, S. 978) mit verd. Schwefelsäure (Japp, Murray, *Soc*. **71**, 147). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol). F: 151—152°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Unlöslich in Natriumcarbonatlösung. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaßgelbe Färbung. — Wird durch Jodwasserstoffsäure (D: 2) in 2.3-Diphenylcyclopenten-(2)-on-(5)-essigsäure-(1) (Bd. X, S. 782) übergeführt.

$C_6H_5\cdot C\cdot C(C_6H_5)\langle O—CO \rangle CH\cdot CH_2$; HC——CO (Formel)

5. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-diphenylmethylen-furantetrahydrid, [Isopropyliden-diphenylmethylen-bernsteinsäure]-anhydrid, α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenyl-fulgid*** $C_{20}H_{16}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C$——$C:C(CH_3)_2$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenyl-fulgensäure (Bd. IX, S. 961) und der 5-fachen Menge Acetylchlorid (Stobbe, Lenzner, *B*. **38**, 3680). — Citronengelbe Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). Monoklin prismatisch (Toborffy, *Z. Kr*. **45**, 161; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **5**, 504). F: 171,5° (St., L.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff (St., L.). Absorptionsspektrum: Stobbe, *A*. **349**, 367; **380**, 4. Wird bei —80° blaßgelb, beim Erhitzen auf 52—165° hellbraun; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (St., *A*. **380**, 20).

2. ***2.5-Dioxo-4-[fluorenyl-(9)]-3-isopropyliden-furantetrahydrid (?), {α-[Fluorenyl-(9)]-α'-isopropyliden-bernsteinsäure}-anhydrid (?), {γ.γ-Dimethyl-α-[fluorenyl-(9)]-itaconsäure}-anhydrid (?), α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenylen-dihydrofulgid (?)*** $C_{20}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenylen-fulgid (S. 543) mit Zinkstaub und Eisessig (Stobbe, *A*. **380**, 126). — Farblose Stäbchen (aus Eisessig). F: 218°. — Liefert in sodaalkalischer Lösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geringe Mengen Fluorenon.

$C_6H_4 / C_6H_4 \rangle CH\cdot CH—C:C(CH_3)_2$; $OC\cdot O\cdot CO$ (?) (Formel)

6. α.γ-Dibenzoyl-β-[α-furyl]-propan, Diphenacyl-α-furyl-methan, Furfurylidendiacetophenon

$C_{21}H_{18}O_3$ = HC——CH / $HC\cdot O\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erwärmen von 9,6 g Furfurol mit 36 g Acetophenon, 100 Tln. Alkohol und 20 g 40%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (v. Kostanecki, Podrajansky, *B*. **29**, 2248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

7. α.γ-Di-p-toluyl-β-[α-furyl]-propan, Di-p-tolacyl-α-furyl-methan

$C_{23}H_{22}O_3$ = HC——CH / $HC\cdot O\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Furfurol mit Methyl-p-tolyl-keton in alkoholisch-wäßriger Natronlauge auf dem Wasserbad (v. Kostanecki, Podrajansky, *B*. **29**, 2249). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°.

8. 2.5-Dioxo-3.4-dicuminal-furantetrahydrid, Dicuminalbernsteinsäureanhydrid

$C_{24}H_{24}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C$——$C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $OC\cdot O\cdot CO$.

a) Orangerote Form, α.δ-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-fulgid. *B.* Beim Übergießen der niedrigerschmelzenden Form der Dicuminalbernsteinsäure (Bd. IX, S. 961) mit kaltem Acetylchlorid (Stobbe, *A*. **380**, 62). — Orangerote Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 112—113° (St., *A*. **380**, 63). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und Gasolin (St., *A*. **380**, 63). Absorptionsspektrum: St., *A*. **380**, 4.

Wird bei —80° orangegelb, beim Erhitzen auf 72° purpurfarben; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (St., *A.* **380**, 20). Geht beim Belichten in fester Form oder in Lösung in Iso-[α.δ-bis-(4-isopropyl-phenyl)-fulgid] (s. u.) über (St., *A.* **380**, 63).

b) Citronengelbe Form, Iso-[α.δ-bis-(4-isopropyl-phenyl)-fulgid]. *B.* Beim Kochen der höherschmelzenden Form der Dicuminalbernsteinsäure (Bd. IX, S. 962) mit Acetylchlorid (Stobbe, *A.* **380**, 64). — Citronengelbe Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 112—113° (St., *A.* **380**, 65). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und Gasolin (St., *A.* **380**, 63). Schwach phototrop (St., *A.* **359**, 25; **380**, 65). — Einw. von Brom: St., *A.* **380**, 67.

12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_3$.

1. ***1.3-Dioxo-4-phenyl-5.6-benzo-phthalan, [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid*** $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Stobbe, *B.* **40**, 3372; Michael, Bucher, *B.* **41**, 70. — Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform (St., *B.* **40**, 3378) sowie kryoskopisch in Phenol (Mi., Bu., *Am.* **20**, 93) bestimmt. — *B.* Aus Phenylpropiolsäure beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (Michael, *B.* **39**, 1912; vgl. Lanser, *B.* **32**, 2480; La., Halvorsen, *B.* **35**, 1407) oder mit Essigsäureanhydrid (Mi., Bu., *Am.* **20**, 91; Mi., *B.* **39**, 1909; Mi., Bu., *B.* **41**, 70). Bei der Einw. von Pyridin auf ein Gemisch von Acetylaceton und Phenylpropiolsäurechlorid in trocknem Äther (Ruhemann, Merriman, *Soc.* **87**, 1394). Neben einer Verbindung $C_{28}H_{20}O_6$ (Bd. IX, S. 635) bei der Einw. von trocknem Natriummalonsäurediäthylester auf eine äther. Lösung von Phenylpropiolsäurechlorid (Ru., Me.). Bei längerer Belichtung einer jodhaltigen Chloroform- oder Benzollösung des α.δ-Diphenyl-fulgids (S. 538) in Gegenwart von Luft unter intermediärer Bildung zweier stereoisomerer [1-Phenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydride (S. 539) (St., *B.* **40**, 3378; *Ch. Z.* **31**, 976; St., Privatmitteilung). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 255° (Mi., Bu., *Am.* **20**, 92; St., *B.* **40**, 3378), 252—253° (Ru., Me.), 254—255° (St., *C.* **1900** II, 561), 257—259° (La.). Ohne wesentliche Zersetzung destillierbar (Mi., Bu., *Am.* **20**, 92). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Benzol (La.), leicht löslich in Chloroform (St., *B.* **40**, 3378). Über die Fluorescenzfarbe in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. St., *B.* **42**, 792. — Liefert nach Überführung in die Säure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) (Bd. IX, S. 1003) und andere Produkte (Mi., Bu., *Am.* **20**, 102; Bu., *Am. Soc.* **30**, 1247). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2-Benzoyl-benzoesäure (St., *B.* **40**, 3380; vgl. Mi., Bu., *Am.* **20**, 112). Gibt nach Überführung in die Säure bei der Reduktion durch Natriumamalgam 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (Bd. IX, S. 958) (Mi., Bu., *Am.* **20**, 97; St., *B.* **40**, 3382). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lösung ein Gemisch zweier Phenylbenzophthalide der Formeln I und II, deren Reindarstellung nicht gelang (Bu., *Am. Soc.* **30**, 1254; vgl. Mi., Bu., *Am.* **20**, 100; St., *B.* **40**, 3382). Beim Lösen in Kalilauge (La.) oder in Piperidin unter Wasserzusatz (St., *B.* **40**, 3379) entsteht 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3). Gibt bei 2-tägigem Stehenlassen in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Allochrysoketoncarbonsäure (Bd. X, S. 785) (St., *B.* **40**, 3387). — Verbindung mit Anilin $C_{18}H_{10}O_3 + C_6H_7N$. *B.* Beim Erhitzen des Anhydrids mit Anilin in Gegenwart von etwas Wasser auf 100° (Mi., Bu., *Am.* **20**, 97). Krystalle. F: 194° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natronlauge nicht gelöst, sondern verharzt.

2. ***[Naphthalin-(1)]-[cumaron-(2)]-indolignon*** $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel (systematische Stammverbindung des [2.3-Dichlor-naphthalin-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indolignons).

[2.3-Dichlor-naphthalin-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon $C_{18}H_8O_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen 3-Oxy-thionaphthen und 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) in wäßriger Suspension unter Zusatz von Natriumdicarbonat

(KALLE & Co., D. R. P. 197037; *Frdl.* **9**, 605; *C.* **1908** I, 1508). — Blauschwarzer Niederschlag. Färbt Textilfasern blauschwarz.

3. ***Chrysodiphensäureanhydrid*** $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Chrysodiphensäure (Bd. IX, S. 962) mit Essigsäureanhydrid auf 135—138° (GRAEBE, GNEHM, *A.* **335**, 118). — Nadeln (aus Eisessig + wenig Essigsäureanhydrid). F: 146°. — Geht bei starkem Erhitzen in Chrysoketon (Bd. VII, S. 519) über. Wird durch Kochen mit Wasser in Chrysodiphensäure zurückverwandelt. Bei kurzem Kochen mit 10%igem Ammoniak entsteht 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-amid (Bd. IX, S. 963). Bildet im geschmolzenen Zustande mit Ammoniak stickstoffhaltige Verbindungen. Gibt beim Kochen mit Methylalkohol 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-methylester.

OC—O—CO

2. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{12}O_3$.

1. ***3.4-Dioxo-2-phenyl-7.8-benzo-chroman, 3.4-Dioxo-7.8-benzo-flavan*** bezw. ***3-Oxy-2-phenyl-7.8-benzo-chromon, 3-Oxy-7.8-benzo-flavon, 7.8-Benzo-flavonol*** („α-Naphthoflavonol") $C_{19}H_{12}O_3$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Zusatz von heißer 10%iger Schwefelsäure zu einer siedenden Eisessig-Lösung von 3-Oximino-

I. (CO, CO, O, CH·C_6H_5)   II. (CO, C·OH, O, C·C_6H_5)

7.8-benzo-flavanon (s. u.) (WOKER, *B.* **39**, 1652). — Schwach grünliche Blättchen oder keilförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. Die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. — Bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 7.8-Benzo-flavonol-acetat (Syst. No. 2518). — Natriumsalz. Gelb. Sehr wenig löslich in Wasser.

4-Oxo-3-oximino-7.8-benzo-flavan, 3-Oximino-7.8-benzo-flavanon („Isonitroso-α-naphthoflavanon") $C_{19}H_{13}O_3N = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CO\cdot C:N\cdot OH\\ O—CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch allmählichen Zusatz von Amylnitrit und konz. Salzsäure zu einer alkoh. Lösung von 7.8-Benzo-flavanon unterhalb 50—52° (W., *B.* **39**, 1651). — Gelbe Blättchen oder würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°. Die gelbrote Lösung in Alkohol fluoresciert grün. Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure purpurrot; bei Zusatz von mehr Schwefelsäure geht die Farbe in ein intensives Gelb über.

2. ***[4-Benzyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)]-anhydrid, [4-Benzyl-naphthalsäure]-anhydrid*** $C_{19}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, RYCHLIK, *B.* **58** [1925], 2240. — *B.* Neben [4-Benzoyl-naphthalsäure]-anhydrid (S. 577) beim Kochen von 5-Benzyl-acenaphthen[1]) mit Natriumdichromat in Eisessig-Lösung (DZIEWOŃSKI, DOTTA, *Bl.* [3] **31**, 377). — Nadeln (aus Eisessig). F: 175°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Eisessig und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die auf Wasserzusatz erhaltene Lösung fluoresciert schwach blau.

(O, OC, CO, $CH_2\cdot C_6H_5$)

3. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-benzal-4-cinnamal-furantetrahydrid, Benzal-cinnamal-bernsteinsäureanhydrid, α-Phenyl-δ-styryl-fulgid*** $C_{20}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C:CH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man auf ein Gemisch von Zimtaldehyd und γ-Phenyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 900) oder auf ein Gemisch von Benzaldehyd und (nicht näher beschriebenem) γ-Styryl-itaconsäure-diäthylester Natriumäthylat-Lösung einwirken läßt, die entstandenen Natriumsalze durch Ansäuern zersetzt und das Gemisch der rohen Säuren mit Acetylchlorid unter Kühlung behandelt (STOBBE, *A.* **380**, 118). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 126° (STO., *A.* **380**, 119). Absorptionsspektrum: STO., *A.* **380**, 14.

---

[1]) Die in Bd. V, S. 708 als 4-Benzyl-acenaphthen aufgeführte Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von DZIEWOŃSKI, RYCHLIK, *B.* **58**, 2239 als 5-Benzyl-acenaphthen zu formulieren.

2. *Lacton des 4-[Diphenyl-carboxy-methyl]-chinols* $C_{20}H_{14}O_3 = OC<\frac{CH:CH}{CH:CH}>C<\frac{C(C_6H_5)_2}{O}>CO$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (STAUDINGER, *B.* **40**, 1147). — *B.* Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471), gelöst in Petroläther, und überschüssigem Chinon in Äther im Kohlendioxydstrom (STAU., *B.* **40**, 1147; **41**, 1358). — Krystalle (aus Aceton). Färbt sich bei 140° dunkel, schmilzt bei 143° unter Zersetzung (STAU., *B.* **41**, 1358). Schwer löslich in heißem Äther, Alkohol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, löslich in heißem Aceton, Essigester und Benzol (STAU., *B.* **41**, 1358). — Zersetzt sich bei 143° unter Bildung von Kohlendioxyd, Chinon, etwas Chinon-bis-diphenylmethid (Bd. V, S. 757) und anderen Produkten; gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 100—110° neben Kohlendioxyd und Chinon Fuchson (Bd. VII, S. 520); geht beim Kochen mit Benzol, Toluol oder Xylol sowie beim Erhitzen mit Äther oder Petroläther im Rohr auf 150° in Chinon-bis-diphenylmethid über (STAU., *B.* **41**, 1359).

3. *2.5-Dioxo-3-isopropyliden-4-fluorenyliden-furantetrahydrid, Isopropyliden-fluorenyliden-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenylen-fulgid* $C_{20}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenylen-fulgensäure (Bd. IX, S. 964) mit der 10-fachen Menge Acetylchlorid (STOBBE, *A.* **380**, 125). — Krystallisiert in zwei Formen: in einer rhombisch-bisphenoidischen Form (orangerote oder honiggelbe Krystalle) und einer monoklin-prismatischen Form (citronengelbe Krystalle) (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 164; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 505). Die orangefarbene Form schmilzt bei 180° und ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Petroläther (STO., *A.* **380**, 125). Absorptionsspektrum: STO., *A.* **380**, 17. Die orangefarbene Form wird beim Abkühlen auf —80° citronengelb, beim Erwärmen auf 72—140° orangerot; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (STO., *A.* **380**, 21). Färbt sich mit alkoh. Kali vorübergehend braun, violett und blau, später gelb (STO., *A.* **380**, 125). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenylen-dihydrofulgid (?) (S. 540) (STO., *A.* **380**, 126).

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C:C \text{---} C:C(CH_3)_2 \\ \quad OC\cdot O\cdot CO$$

4. *3-Phenacyl-naphthalid, ω-[Naphthalidyl-(3)]-acetophenon* $C_{20}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Acetophenon und Naphthalaldehydsäure (Bd. X, S. 746) in schwach alkalischer Lösung bei 40—50° 48 Stunden stehen und säuert dann an (ZINK, *M.* **22**, 814). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (Z., *M.* **22**, 814). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform (Z., *M.* **22**, 814). — Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung 3-Phenacyl-naphthalid-oxim (s. u.), mit Hydroxylamin in schwach alkal. Lösung die Verbindung $C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ (über $N-O-NH$ verbrückt) (Syst. No. 4595) (Z., *M.* **22**, 820, 822). Reagiert mit bei 0° gesättigter wäßriger Methylaminlösung unter Bildung der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3228) (Z., *M.* **23**, 837).

[Formel: OC—O—CH·CH₂·CO·C₆H₅ am Naphthalinring]

[Formel: OC—N(CH₃)—CH·CH₂·CO·C₆H₅ am Naphthalinring]

Oxim $C_{20}H_{15}O_3N = C_{12}H_7O_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phenacyl-naphthalid und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung (Z., *M.* **22**, 820). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Phenylhydrazon $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_{12}H_7O_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phenacyl-naphthalid oder dessen Oxim und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Eisessig (Z., *M.* **22**, 827, 831). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—160°. — Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in alkoh. Lösung entsteht 3-Phenacyl-naphthalid-oxim.

4. [Naphthalidyl-(3)-methyl]-m-tolyl-keton $C_{21}H_{16}O_3$, Formel I. *B.* Man läßt Naphthalaldehydsäure (Bd. X, S. 746) und Methyl-m-tolyl-keton in sehr verd. Natronlauge 2—3 Tage bei 38° stehen und säuert dann mit Salzsäure an (WIECHOWSKI, *M.* **26**, 751). —

I. [Formel: OC—O—CH·CH₂·CO·C₆H₄·CH₃ am Naphthalinring]

II. [Formel: OC—NH—CH·CH₂·CO·C₆H₄·CH₃ am Naphthalinring]

Krystalle (aus Alkohol). F: 118—120°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther. Löslich in Kalilauge mit weingelber Farbe. — Gibt mit Ammoniak die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3228). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien und Sodalösung.

Oxim $C_{21}H_{17}O_3N = C_{12}H_7O_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [Naphthalidyl-(3)-methyl]-m-tolyl-keton in Alkohol und Hydroxylaminhydrochlorid in wenig Wasser (W., *M.* 26, 752). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser; unlöslich in Natriumcarbonatlösung, sehr wenig löslich in kalter Kalilauge. Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien.

Phenylhydrazon $C_{27}H_{22}O_2N_2 = C_{12}H_7O_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [Naphthalidyl-(3)-methyl]-m-tolyl-keton und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Eisessig oder ohne Lösungsmittel (W., *M.* 26, 755). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 152—155°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich mit gelber Farbe in heißem Alkohol, löslich in kaltem Chloroform und heißem Eisessig; unlöslich in Natriumcarbonatlösung und wäßr. Alkalilauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die durch Kaliumdichromat dunkler wird. Konz. Salzsäure spaltet Phenylhydrazin ab.

5. 3.4-Dioxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-7.8-benzo-chroman, 3.4-Dioxo-4′-isopropyl-7.8-benzo-flavan bezw. 3-Oxy-2-[4-isopropyl-phenyl]-7.8-benzo-chromon, 3-Oxy-4′-isopropyl-7.8-benzo-flavon, 4′-Isopropyl-7.8-benzo-flavonol („Isopropyl-α-naphthoflavonol") $C_{22}H_{18}O_3$.

I. [Formel: CO, CO, O, CH·C₆H₄·CH(CH₃)₂] II. [Formel: CO, C·OH, O, C·C₆H₄·CH(CH₃)₂]

Formel I bezw. II. *B.* Durch Einw. von Amylnitrit und Salzsäure auf 4′-Isopropyl-7.8-benzoflavanon (S. 390) und längeres Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit (v. Kostanecki, *B.* 40, 3676). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 211—212°. Wird durch konz. Schwefelsäure orange gefärbt; die Lösung ist gelblich und fluoresciert stark hellgrün. — Natriumsalz. Intensiv gelb. Unlöslich.

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_3$.

1. *2-Benzoyl-xanthon* $C_{20}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-Benzoyl-xanthen (S. 392) mit Salpetersäure (Heller, v. Kostanecki, *B.* 41, 1326). Durch Destillation von 4-Oxy-benzophenon mit Salicylsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (H., v. K.). — Täfelchen. F: 146—147°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb.

[Formel: CO, O, CO·C₆H₅]

2. *3-Benzoyl-5.6-benzo-cumarin* $C_{20}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) und Benzoylessigester in Gegenwart von etwas Piperidin (Knoevenagel, Schröter, *B.* 37, 4486) oder Diäthylamin (Bartsch, *B.* 36, 1974). — Nadeln (aus Eisessig). F: 208° (K., Sch.), 207° (B.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Eisessig, sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (K., Sch.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (B.).

[Formel: CH=C·CO·C₆H₅, O, CO]

2. 2.5-Dioxo-3.4-dicinnamal-furantetrahydrid, Dicinnamalbernsteinsäureanhydrid, α.δ-Distyryl-fulgid $C_{22}H_{16}O_3$ =
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C$——$C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$
$OC\cdot O\cdot CO$
. *B.* Aus Zimtaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 130° (Fittig, Batt, *A.* 331, 161, 167). — Rote Nadeln (aus Essigsäure), Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 215° (Zers.). Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_3$.

1. ***2.6-Dioxo-3.4.5-triphenyl-pyrantetrahydrid, [α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure]-anhydrid*** $C_{23}H_{18}O_3$ = $\overset{C_6H_5\cdot HC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5}{OC\text{——}O\text{——}CO}$. *B.* Aus α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure und viel überschüssigem Acetylchlorid (HENZE, *B.* **31**, 3063). — Täfelchen (aus Aceton). F: 198—199°. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Aceton größtenteils in ein isomeres Anhydrid um, das konzentrisch gruppierte Kryställchen oder Nadeln bildet, die oberhalb 170° sintern, unscharf bei 180° schmelzen und dabei in das ursprüngliche Anhydrid vom Schmelzpunkt 198—199° übergehen. Beide Anhydride liefern beim Erwärmen mit Natronlauge dieselbe α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure.

2. ***5-Oxo-2.3-diphenyl-2-benzoyl-furantetrahydrid, β.γ-Diphenyl-γ-benzoyl-butyrolacton*** $C_{23}H_{18}O_3$ = $\overset{H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 5-Oxy-2.3-diphenyl-2-benzoyl-furantetrahydrid (Syst. No. 2518) durch Einw. von warmer Salpetersäure (D: 1,33) oder durch Behandlung mit alkal. Kaliumpermanganatlösung und Ansäuern der Reaktionslösung (GARNER, *Am.* **32**, 601). — F: 138,5°. Löslich in heißem Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Ligroin.

3. ***1.3-Dioxo-4.4-dibenzyl-isochroman, [α.α-Dibenzyl-homophthalsäure]-anhydrid*** $C_{23}H_{18}O_3$ = $C_6H_4<\overset{C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO}{CO\text{——————}O}$. *B.* Durch Erhitzen von [α.α-Dibenzyl-homophthalsäure]-imid (Syst. No. 3229) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 300° (PULVERMACHER, *B.* **20**, 2497). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191°.

4. ***α-Benzoyl-α-xanthyl-aceton, Xanthylbenzoylaceton*** $C_{23}H_{18}O_3$ = $C_6H_4<\overset{CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]}{O}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1077. — *B.* Aus Xanthydrol (S. 129) und Benzoylaceton in essigsaurer Lösung (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **143**, 240, 241; F., *Bl.* [3] **35**, 1011, 1012). — Krystalle. F: 170—171° (F., *Bl.* [3] **35**, 1012).

4. 4.5-Dioxo-3-phenyl-2.3-dibenzyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-β.γ-dibenzyl-butyrolacton

4.5-Dioxo-3-phenyl-2.3-dibenzyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-β.γ-dibenzyl-butyrolacton $C_{24}H_{20}O_3$ = $\overset{OC\text{——}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$. Möglicherweise besitzt die S. 530 behandelte, aus α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton mit Benzylchlorid erhaltene Verbindung $C_{24}H_{20}O_3$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135.

5. 1.8-Dioxo-3.6-diphenyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.6-diphenyl-oktahydroxanthen

1.8-Dioxo-3.6-diphenyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.6-diphenyl-oktahydroxanthen $C_{25}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C\diagup CO \diagdown C \diagup CH_2 \diagdown C \diagup CO \diagdown CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC \diagdown CH_2 \diagup C \diagdown O \diagup C \diagdown CH_2 \diagup CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

B. Beim Erhitzen von Methylen-bis-phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 900) mit Eisessig im Wasserbad (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 371). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225—226°.

14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. **[Acenaphthen-(1)]-[cumaron-(2)]-indigo**[1] $C_{20}H_{10}O_3$, Formel I (systematische Stammverbindung des [Acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigos).

I. (Acenaphthen-Ring mit CO, C=C, Cumaron-Ring mit CO und O) II. (Acenaphthen-Ring mit CO, C=C, Thionaphthen-Ring mit CO und S)

[Acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo[1] $C_{20}H_{10}O_2S$, Formel II. *B.* Aus Acenaphthenchinon und 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) in heißem Eisessig unter Zusatz einiger

[1]) Zu dieser Benennungsart vgl. JACOBSON bei FRIEDLÄNDER, *B.* **41**, 773.

Tropfen Salzsäure (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 386). Beim Erwärmen von Acenaphthenchinon mit 3-Oxy-thionaphthen in 90%igem Alkohol bei Gegenwart von calcinierter Soda oder einer Spur Piperidin (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 205377; *C.* **1909** I, 605). Beim Erwärmen der Lösung von Acenaphthenchinon in Natriumdisulfitlösung mit 3-Oxy-thionaphthen bei Gegenwart von Soda (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 211696; *C.* **1909** II, 398). Beim Kochen von Acenaphthenchinon mit 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Soda (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 210813; *C.* **1909** II, 244). Aus Acenaphthenchinon und [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure (Bd. X, S. 129) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß (GROB, *B.* **41**, 3333; B. Ch. F., D. R. P. 205377) oder beim Erhitzen ohne Kondensationsmittel im Ölbad auf 230—250° (B. Ch. F., D. R. P. 205377). Beim Kochen von Dichloracenaphthenon (Bd. VII, S. 410) mit 3-Oxy-thionaphthen oder 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Soda (G. f. ch. I., D. R. P. 210813). — Ziegelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Verwandelt sich bei starkem Erhitzen in einen gelbstichig orangeroten Dampf (B., F.). Fast unlöslich in kaltem Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in heißem Xylol (B., F.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (B., F.; G.). Die Benzol-Lösung fluoresciert bräunlichgelb (G.). — Beim Erwärmen mit Hydrosulfit oder mit Natriumsulfid entsteht eine grauviolette Küpe, die Baumwolle violett anfärbt und an der Luft über Rotbraun nach Gelbrot übergeht (B. Ch. F., D. R. P. 205377). Gibt beim Erhitzen mit Brom in Nitrobenzol (B. Ch. F., D. R. P. 196349; *C.* **1908** I, 1348) oder durch Behandlung mit Brom in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Kupferbromid in der Kälte (G. f. ch. I., D. R. P. 213504; *C.* **1909** II, 1027) [5 oder 6-Brom-acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo (s. u.) (Privatmitteilung der G. f. ch. I.; vgl. F. MAYER, SCHÖNFELDER, *B.* **55** [1922], 2972). Findet unter dem Namen Cibascharlach G (Thioindigoscharlach) als Farbstoff Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 907). Verwendung des bromierten Produkts als Farbstoff: *Schultz, Tab.* No. 908.

[Acenaphthen-(1)]-[6-chlor-thionaphthen-(2)]-indigo $C_{20}H_9O_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-thiosalicylsäure-S-essigsäure (Bd. X, S. 133) mit Acenaphthenchinon (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 210905; *C.* **1909** II, 245). — Gelbrotes bis bräunliches Krystallpulver. Löslich in heißem Benzol mit orangeroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

[5 oder 6-Brom-acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo $C_{20}H_9O_2BrS$, Formel I oder II. *B.* Durch Kochen von 5-Brom-acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 746) mit 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) in Alkohol bei Gegenwart von Soda oder Ammoniak (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 212870; *C.* **1909** II, 775). Durch Kochen von 5-Brom-acenaphthenchinon mit [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure (Bd. X, S. 129), geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 212870). Durch Erhitzen

I. II.

von [Acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo (S. 545) mit Brom in Nitrobenzol (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 196349; *C.* **1908** I, 1348) oder durch Einw. von Brom in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Kupferbromid in der Kälte (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 213504; *C.* **1909** II, 1027; Privatmitteilung der Ges. f. chem. Ind.; vgl. F. MAYER, SCHÖNFELDER, *B.* **55** [1922], 2972). — Rotes krystallinisches Pulver. In konz. Schwefelsäure gelbstichig-grün löslich; gibt aus blauvioletter Küpe auf Baumwolle blauviolette Färbungen, die durch Oxydation rote Töne liefern (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 212870).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{14}O_3$.

1. ***5-Oxo-3.4-diphenyl-2-benzoyl-furan-dihydrid-(2.5), α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton,*** Benzoyldiphenylmaleid $C_{22}H_{14}O_3$ = $C_6H_5 \cdot C = C \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von 2-Brom-5-oxo-3.4-diphenyl-2-[α-brom-benzyl]-furandihydrid (S. 397) mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure (COHN, *B.* **24**, 3856). — Gelbe Nadeln. F: 205°. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlendioxyd fällbar.

2. *10.9[a]-Dioxo-9-propyl-cöroxan, 9-Acetonyl-cöroxon* $C_{22}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umkrystallisieren von Cöroxonol (Syst. No. 2519) aus Aceton (DECKER, v. FELLENBERG, FERRARIO, *A.* **356**, 318). — Krystalle. F: 146°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. Durch Einw. von heißer Salzsäure oder Schwefelsäure bilden sich Cöroxoniumsalze.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$ >C< ... CO ... O (Strukturformel)

3. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_3$.

1. *4.6-Dioxo-3.5-diphenyl-2-benzyl-[1.4-pyran]-dihydrid* $C_{24}H_{18}O_3$ = $C_6H_5 \cdot HC \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$ / $OC—O—C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von tertiären Aminen auf Phenylessigsäurechlorid (E. WEDEKIND, *Chem. N.* **90**, 183; *C.* **1906** I, 369). — Bildet mit Natronlauge ein Mononatriumsalz. Mit Ammoniak entsteht 4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin (Syst. No. 3146). Hydroxylamin erzeugt ein Monoxim. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid liefern Acylderivate der Enolform.

2. *2.5-Dioxo-3-benzyl-4-diphenylmethylen-furantetrahydrid, [α-Benzyl-α'-diphenylmethylen-bernsteinsäure]-anhydrid, [γ.γ-Diphenyl-α-benzyl-itaconsäure]-anhydrid* $C_{24}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C—CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot CO$.

[α-Brom-α-(α-brom-benzyl)-α'-diphenylmethylen-bernsteinsäure]-anhydrid (?), [α-Brom-γ.γ-diphenyl-α-(α-brom-benzyl)-itaconsäure]-anhydrid (?), Triphenylfulgiddibromid $C_{24}H_{16}O_3Br_2$ = $(C_6H_5)_2C:C—CBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot CO$ (?). *B.* Bei der Einw. des Sonnenlichts auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Triphenylfulgid (S. 548) und 4 At.-Gew. Brom in Chloroform (STOBBE, *A.* **380**, 103). — Krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in citronengelben Blättchen, die an der Luft zu einem hellgelben Pulver verwittern. F: 129° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Äther. — Bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung entstehen Benzophenon, Benzoesäure und eine bromhaltige Säure.

15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{12}O_3$.

1. *[Anthracen-(9)]-[cumaron-(2)]-indolignon*[1]) $C_{22}H_{12}O_3$, Formel I (systematische Stammverbindung des [Anthracen-(9)]-[thionaphthen-(2)]-indolignons).

[Anthracen-(9)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon[1]) $C_{22}H_{12}O_2S$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthendihydrid (S. 310) mit Anthranol in Acetylentetrachlorid auf etwas über 100° (FRIEDLÄNDER, *B.* **42**, 1062). Beim Erhitzen von 10.10-Dibrom-anthron-(9) mit 3-Oxy-thionaphthen (S. 119) in einem indifferenten Lösungsmittel (F.). — Bräunlichrote Nadeln (aus Benzol). F: 219°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit ziegelroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgelber Farbe.

I. OC< >C=C<CO— / O— (Strukturformel)   II. OC< >C=C<CO— / S— (Strukturformel)

2. *Anthronylidenphthalid, Phthalidylidenanthron* $C_{22}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Anthranol mit Phthalylchlorid in Xylol unter Rückfluß (PADOVA, *C. r.* **149**, 219; *A. ch.* [8] **19**, 400). — Gelbe Prismen (aus Xylol und Pseudocumol). Sintert bei 257°, schmilzt bei 261—265° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aceton, Xylol und Eisessig, löslich in Pseudocumol und Nitrobenzol, unlöslich in Ligroin und Äther. Die Lösungen in Pseudocumol, Xylol und Chloroform fluorescieren grün. Löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe. Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt.

OC< >C=C< >CO / O (Strukturformel)

[1]) Zu dieser Benennungsart vgl. JACOBSON bei FRIEDLÄNDER, *B.* **41**, 773; FR., *B.* **42**, 1058 ff.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_3$.

1. *2.5-Dioxo-4-diphenylmethylen-3-benzal-furantetrahydrid, Diphenylmethylen-benzal-bernsteinsäureanhydrid, Triphenylfulgid* $C_{24}H_{16}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C\text{——}C:CH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot CO$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Orangefarbenes Triphenylfulgid. *B.* Beim Übergießen von Diphenylmethylenbenzal-bernsteinsäure (Bd. IX, S. 968) mit der 5—10-fachen Menge kalten Acetylchlorids (STOBBE, KOHLMANN, NAOÚM, *B.* **37**, 2659). — Orangefarbene Prismen (aus Acetylchlorid). Monoklin prismatisch (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 167; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 505). F: 218° (ST., K., N., *B.* **37**, 2659; ST., *C.* **1900** II, 562; Privatmitteilung). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich löslich in Benzol, schwer in Äther (ST., K., N., *B.* **37**, 2659). — Absorptionsspektrum: ST., *A.* **349**, 368; **380**, 5. Wird bei kurzem Belichten dunkelbraun; in der Dunkelheit geht diese Farbänderung wieder zurück (ST., *A.* **359**, 3, 26, 33; *Z. El. Ch.* **14**, 474). Geht bei andauernder Belichtung in fester Form, besser in jodhaltiger Benzol- oder Aceton-Kollodiumlösung nacheinander in ein stereoisomeres, blutrotes Triphenylfulgid (s. u.), dann in [1.4-Diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid (S. 549) und bei Gegenwart von Luft weiter in [1.4-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid (S. 550) über (ST., *Z. El. Ch.* **14**, 482). Wird beim Abkühlen auf —80° hellorange, beim Erwärmen auf 80—180° braunrot; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 20).

b) Blutrotes Triphenylfulgid. *B.* Entsteht als erstes Produkt bei der Belichtung des orangefarbenen Triphenylfulgids (s. o.) in jodhaltiger Benzol- oder Aceton-Kollodiumlösung mit schwächeren Lichtquellen (Gasglühlicht, Auerbrenner) (STOBBE, *Z. El. Ch.* **14**, 482). — Blutrot. Sehr unbeständig (ST., Privatmitteilung). — Geht bei Belichtung in jodhaltiger Benzol- oder Aceton-Kollodiumlösung in [1.4-Diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid über; in Gegenwart von Luft wird bei weiterer Belichtung schließlich [1.4-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid gebildet (ST., *Z. El. Ch.* **14**, 482).

α.α-Diphenyl-δ-[4-chlor-phenyl]-fulgid $C_{24}H_{15}O_3Cl$ = $(C_6H_5)_2C:C\text{——}C:CH\cdot C_6H_4Cl$ / $OC\cdot O\cdot CO$

B. Aus α.α-Diphenyl-δ-[4-chlor-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 968) und der 15-fachen Menge kaltem Acetylchlorid (STOBBE, *A.* **380**, 105). — Orangerote Säulen (aus Eisessig). Triklin pinakoidal (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 169; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 506). F: 197° (ST., *A.* **380**, 105). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (ST., *A.* **380**, 105). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die später in Rot umschlägt (ST., *A.* **380**, 106). Absorptionsspektrum: ST., *A.* **380**, 5. Verhalten im Licht: ST., *A.* **359**, 26. Wird beim Abkühlen auf —80° hellorangerot, beim Erhitzen auf 66° bis 190° granatrot; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 20).

α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgid $C_{24}H_{15}O_5N$ = $(C_6H_5)_2C:C\text{——}C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $OC\cdot O\cdot CO$.

B. Beim Kochen von α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 968) mit Acetylchlorid (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4084). — Rubinrote Krystalle (aus Acetylchlorid), rubinrote Krystalle oder gelbe chloroformhaltige Nadeln (aus Chloroform). Rhombisch bipyramidal (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 174; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 506). F: 207° bis 208° (ST., K.). Löslich in 20 Tln. Chloroform und in 60 Tln. Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther (ST., K.). Absorptionsspektrum: STOBBE, *A.* **380**, 5. Verhalten im Licht: ST., *A.* **359**, 27, 33, 34. Thermochromie-Erscheinungen: ST., *A.* **380**, 20. — Gibt mit Permanganat in schwach alkal. Lösung Benzophenon und 2-Nitro-benzoesäure (ST., K.).

α.α-Diphenyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgid $C_{24}H_{15}O_5N$ = $(C_6H_5)_2C:C\text{——}C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $OC\cdot O\cdot CO$

B. Durch Kochen von α.α-Diphenyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) mit der 8—10-fachen Menge Acetylchlorid (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4085). — Orangerote pleochroitische Nadeln (aus Chloroform + Alkohol) oder Prismen (aus Benzol). Triklin(?) (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 174; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 495). F: 194—195° (ST., K.). Löslich in 6 Tln. Chloroform, in 8 Tln. Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther (ST., K.). Absorptionsspektrum: ST., *A.* **380**, 5. Wird beim Abkühlen auf —80° orangegelb, beim Erhitzen auf 85—185° blutrot; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 20).

α.α-Diphenyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgid $C_{24}H_{15}O_5N$ = $(C_6H_5)_2C:C\text{——}C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $OC\cdot O\cdot CO$

B. Aus α.α-Diphenyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) durch Kochen mit Acetylchlorid (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4087). — Orangefarbene pleochroitische Tafeln.

Rhombisch bipyramidal (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 175; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 507). Die aus Acetylchlorid krystallisierte Substanz schmilzt bei 228°, die aus Chloroform krystallisierte bei 224° (ST., K.). Löslich in 65 Tln. Chloroform und in 95 Tln. Benzol (ST., K.). Absorptionsspektrum: ST., *A.* **380**, 5. Verhalten im Licht: ST., *A.* **359**, 27. Wird beim Abkühlen auf —80° hellorange, beim Erhitzen auf 80—160° purpurfarben; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 20).

2. *[1.4-Diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid* $C_{24}H_{16}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)=C—CO}_{CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO}\rangle O$. *B.* Bei der Belichtung einer jodhaltigen Benzol- oder Aceton-Kollodiumlösung des orangefarbenen oder des stereoisomeren, blutroten Triphenylfulgids in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoffatmosphäre (STOBBE, *Z. El. Ch.* **14**, 482). — Farblos. F: 160° (ST., Privatmitteilung). — Geht bei längerer Belichtung in Gegenwart von Luft in [1.4-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid (S. 550) über (ST., *Z. El. Ch.* **14**, 482). Über Bildung eines farbigen Zwischenproduktes bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge vgl. ST., *B.* **41**, 3721.

3. 2.5-Dioxo-4-diphenylmethylen-3-[4-methyl-benzal]-furantetrahydrid, Diphenylmethylen-[4-methyl-benzal]-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Diphenyl-δ-p-tolyl-fulgid $C_{25}H_{18}O_3 = \frac{(C_6H_5)_2C:C——C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{OC—O—CO}$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-δ-p-tolyl-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) und der 10-fachen Menge Acetylchlorid (STOBBE, *B.* **37**, 2661). — Rote Nadeln (aus Acetylchlorid). Monoklin prismatisch (TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 168; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 508). F: 194° (ST., *B.* **37**, 2661). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig (ST., *B.* **37**, 2661). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe (ST., *B.* **37**, 2661). Absorptionsspektrum: ST., *A.* **380**, 5. Verhalten im Licht: ST., *A.* **359**, 26. Wird beim Abkühlen auf —80° hellorange, beim Erwärmen auf 70—180° braunrot; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 20).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-4-diphenylmethylen-3-[γ-phenyl-propyliden]-furantetrahydrid, Diphenylmethylen-[γ-phenyl-propyliden]-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Diphenyl-δ-[β-phenyl-äthyl]-fulgid*** $C_{26}H_{20}O_3 = \frac{(C_6H_5)_2C:C——C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot CO}$.

α.α-Diphenyl-δ-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-fulgid(?), [α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgid]-dibromid $C_{26}H_{18}O_3Br_2 = \frac{(C_6H_5)_2C:C——C:CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5}{OC\cdot O\cdot CO}$ (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgid (S. 550) und 4 At.-Gew. Brom in Chloroform im Sonnenlicht (STOBBE, *A.* **380**, 117). — Orangerote Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 167—168° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther und Petroläther, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig. — Liefert bei der Oxydation Benzophenon und Zimtaldehyddibromid.

2. ***ms-[1.2; 7.8-Dibenzo-xanthyl]-acetylaceton, ms-[Dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyryl]-acetylaceton***[1]) $C_{26}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1077. — *B.* Aus dem entsprechenden Dinaphthopyryliumbromid (S. 146) und Natrium-acetylaceton (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **143**, 240, 241; F., *Bl.* [3] **35**, 1012). — Krystalle. F: 155—157° (F., R.; F.). Wird durch Halogenwasserstoffsäuren leicht gespalten (F.).

[Formel: CH(CH(CO·CH3)2) ... O]

5. 2.5-Dioxo-4-diphenylmethylen-3-cuminal-furantetrahydrid, Diphenylmethylen-cuminal-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Diphenyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgid $C_{27}H_{22}O_3 = \frac{(C_6H_5)_2C:C——C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2}{OC\cdot O\cdot CO}$. *B.* Bei 3-stündigem Kochen von α.α-Diphenyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. S. 1—3.

mit Acetylchlorid (STOBBE, *B.* **37**, 2662). — Rote Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). Monoklin prismatisch (TOBOREFFY, *Z. Kr.* **45**, 169; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 509). F: 139—140° (St., *B.* **37**, 2662). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Alkohol und Äther (St., *B.* **37**, 2662). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung (St., *B.* **37**, 2662). Absorptionsspektrum: St., *A.* **380**, 5. Verhalten im Licht: St., *A.* **359**, 26. Wird beim Abkühlen auf —80° orangerot, beim Erhitzen auf 75—120° blutrot; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (St., *A.* **380**, 20).

16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{14}O_3$.

1. ***2.5-Dioxo-3-benzyliden-4-fluorenyliden-furantetrahydrid, Benzyliden-fluorenyliden-bernsteinsäureanhydrid, α-Phenyl-δ.δ-diphenylen-fulgid*** $C_{24}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Phenyl-δ.δ-diphenylen-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) durch längeres Kochen mit Acetylchlorid (STOBBE, *A.* **380**, 127). — Dunkelrote Nadeln (aus Petroläther). Triklin (TOBOREFFY, *Z. Kr.* **45**, 176). F: 182—183° (St., *A.* **380**, 127). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (St., *A.* **380**, 127). Absorptionspektrum: St., *A.* **380**, 17. Wird beim Abkühlen auf —80° orangegelb, beim Erhitzen auf 54—152° purpur; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temp. wieder zurück (St., *A.* **380**, 21).

$(C_6H_4)_2C:C$—$C:CH\cdot C_6H_5$; OC·O·CO

2. ***1.3-Dioxo-4.7-diphenyl-5.6-benzo-phthalan, [1.4-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid*** $C_{24}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei andauernder Belichtung des orangeroten Triphenylfulgids (S. 548) in jodhaltiger Benzol- oder Aceton-Kollodiumlösung in Gegenwart von Luft (STOBBE, *Z. El. Ch.* **14**, 482; St., Privatmitteilung). — F: 275° (St., Privatmitteilung).

3. ***3-[2-Oxo-acenaphthenyl-(1)]-naphthalid, Naphthalidylacenaphthenon*** $C_{24}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 1-wöchiges Aufbewahren von Naphthalaldehydsäure mit Acenaphthenon und Natronlauge in wäßrig-alkoh. Lösung und Ansäuern (WIECHOWSKI, *M.* **26**, 761). — Krystalle (aus Eisessig). F: 226—227°. Löslich in Xylol, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

2. 2.5-Dioxo-4-diphenylmethylen-3-cinnamal-furantetrahydrid, Diphenylmethylen-cinnamal-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgid $C_{26}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C$—$C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$; OC·O·CO.

B. Aus α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgensäure (Bd. IX, S. 970) beim Behandeln mit kaltem Acetylchlorid oder bei längerem Erhitzen auf 105° (STOBBE, *A.* **380**, 116). Aus der Säure $C_{26}H_{22}O_5$ (Bd. IX, S. 949) durch Behandeln mit kaltem Acetylchlorid oder durch längeres Erhitzen auf 105° (St.). — Rubinrote Nadeln. Triklin (TOBOREFFY, *Z. Kr.* **45**, 176). F: 186—189° (St., *A.* **380**, 116). Absorptionsspektrum: St., *A.* **380**, 14. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht [α.α-Diphenyl-δ-styryl-fulgid]-dibromid (S. 549) (St., *A.* **380**, 117).

17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3$.

1.8-Dioxo-3.6.9-triphenyl-xanthenoktahydrid, 1.8-Dioxo-3.6.9-triphenyl-oktahydroxanthen $C_{31}H_{26}O_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 706), Benzaldehyd und Eisessig oder Essigsäureanhydrid 6 Stunden im Wasserbad (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 381; vgl. V., ERIG, *A.* **294**, 310). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 230° (V., St.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (V., E.). — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 100° 1.8-Dioxo-3.6.9-triphenyl-dekahydroacridin (Syst. No. 3233) (V., St.).

H_2C—CO—C—$CH(C_6H_5)$—C—CO—CH_2 ; $C_6H_5\cdot HC$—CH_2—C—O—C—CH_2—$CH\cdot C_6H_5$

18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_3$.

2.5-Dioxo-4.4-diphenyl-3.3-diphenylen-furantetrahydrid, [α.α-Diphenyl-α'.α'-diphenylen-bernsteinsäure]-anhydrid $C_{28}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Eintragen des lufttrocknen Kaliumsalzes der Benzilsäure in konz. Schwefelsäure bei ca. 0° (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 734, 738). — Krystalle (aus Aceton). F: 256°. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Druckrohr auf 160° vorwiegend in Diphenylessigsäure und Diphenylenessigsäure, zum geringen Teil in Kohlendioxyd, Diphenylmethan und Fluoren. Wird von rauchender Salzsäure und von verd. Schwefelsäure selbst bei 180—190° nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht α.α-Diphenyl-α'.α'-diphenylen-bernsteinsäure (Bd. IX, S. 970). Beim Kochen mit äthylalkoholischer Kalilauge erhält man neben etwas Fluorenon α.α-Diphenyl-β-diphenylen-propionsäure (Bd. IX, S. 721).

$(C_6H_5)_2C$—$C<(C_6H_4)_2$; OC·O·CO

19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_3$.

1. **3.5-Dioxo-2.2;4.4-bis-diphenylen-furantetrahydrid(?), β-Oxo-α.α;γ.γ-bis-diphenylen-butyrolacton(?)** $C_{26}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bildet sich neben Fluorenon bei der Einw. von Luft auf den Niederschlag von Zinkchlorid + Diphenylenketen, der bei der Darstellung des Diphenylenketens (Bd. VII, S. 498) entsteht, wenn die äther. Lösung nicht sofort mit Petroläther versetzt wird (STAUDINGER, *B.* **39**, 3065). — Krystalle (aus Eisessig, Essigester oder Benzol). F: 269—270°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

$(C_6H_4)_2>C$—CO; OC·O·$C<(C_6H_4)_2$ (?)

2. **2.5-Dioxo-3.4-bis-diphenylmethylen-furantetrahydrid, Bis-diphenylmethylen-bernsteinsäureanhydrid, Tetraphenylfulgid** $C_{30}H_{20}O_3$ = $(C_6H_5)_2C:C$—$C:C(C_6H_5)_2$; OC·O·CO. *B.* Man kondensiert γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Benzophenon mit Hilfe von Natriumäthylat, verseift den entstandenen (nicht isolierten) Tetraphenylfulgensäure-monoäthylester durch Kochen mit Alkalilauge und anhydrisiert die Säure durch Acetylchlorid (STOBBE, LENZNER, *B.* **38**, 3681). — Blutrote Krystalle (aus Acetylchlorid). F: 219° (ST., L.). Beim Krystallisieren aus Eisessig entsteht eine hellrote Form (ST., L.). Über die Existenz von isomeren Formen des Tetraphenylfulgids vgl. KRETZSCHMAR, Dissertation [Leipzig 1907]; TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 176. Absorptionsspektrum: STOBBE, *A.* **349**, 368; **380**, 5.

3. **α-Benzoyl-α-[1.2;7.8-dibenzo-xanthyl]-aceton, α-Benzoyl-α-[dinaphtho-2'.1':2.3; 1''.2'':5.6-pyryl]-aceton**[1]) $C_{31}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1077. — *B.* Aus dem entsprechenden Dinaphthopyryliumbromid (S. 146) und Natriumbenzoylaceton (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **143**, 240, 241; F., *Bl.* [3] **35**, 1012). — Krystalle. F: 205—206° (Zers.) (F., *Bl.* [3] **35**, 1012).

$CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]$; —O—

20. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_3$.

2.5-Dioxo-3-diphenylmethylen-4-fluorenyliden-furantetrahydrid, Diphenylmethylen-fluorenyliden-bernsteinsäureanhydrid, α.α-Diphenyl-δ.δ-diphenylen-fulgid $C_{30}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α.α-Diphenyl-δ.δ-diphenylen-fulgensäure (Bd. IX, S. 971) beim Kochen mit Acetylchlorid (STOBBE, *A.* **380**, 129). — Bordeauxrote Krystalle (aus Chloroform). F: 269° (ST., *A.* **380**, 129). Absorptionsspektrum: ST., *A.* **380**, 17. Wird beim Abkühlen auf —80° kirschrot, beim Erhitzen auf 76—156° dunkelblau; diese Farbänderungen gehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück (ST., *A.* **380**, 21).

$(C_6H_4)_2>C:C$—$C:C(C_6H_5)_2$; OC·O·CO

---
[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen s. S. 1—3.

21. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_3$.

2.5-Dioxo-3.4-difluorenyliden-furantetrahydrid, Difluorenylidenbernsteinsäureanhydrid, α.α;δ.δ-Bis-diphenylen-fulgid $C_{30}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wird in mehreren Formen erhalten, wenn man Fluorenon mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in äther. Suspension kondensiert, die hierbei erhaltenen Natriumsalze mit Hilfe von Schwefelsäure in die freien Säuren überführt und das Säuregemisch mit Acetylchlorid kocht (JÜNTGEN, Dissertation [Leipzig 1908], S. 32, 35; STOBBE, *B.* **55** [1922], 2237 Anm.). — Krystallographisches über die verschiedenen Formen: TOBORFFY, *Z. Kr.* **45**, 179.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C:C \text{---} C:C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \quad (OC\cdot O\cdot CO)$$

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_4H_2O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxo-furantetrahydrid, α.β-Dioxo-butyrolacton*** $C_4H_2O_4$ = $\begin{matrix} OC\text{---}CO \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

2.4-Dioxo-3-oximino-furantetrahydrid, β-Oxo-α-oximino-butyrolacton, α-Oximino-tetronsäure $C_4H_3O_4N$ = $\begin{matrix} OC\text{---}C:N\cdot OH \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Tl. Natriumnitrit in 1 Tl. mit wenig Wasser übergossene Tetronsäure (S. 403); man versetzt nach 15 Minuten allmählich bei 0° mit 12%iger Salzsäure, verjagt überschüssige salpetrige Säure durch einen Luftstrom und schüttelt mit Äther aus (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 244). Entsteht neben anderen Verbindungen aus α-Brom-tetronsäure (S. 405) durch Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung und Ansäuern (W., SCH.). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 144° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform. — Wenig beständig. Spaltet beim Kochen mit Wasser Blausäure ab. Beim Stehenlassen mit verd. Salzsäure entstehen α.β-Dioximino-butyrolacton (s. u.), Blausäure, Oxalsäure und andere Produkte. Salzsaures Hydroxylamin erzeugt α.β-Dioximino-butyrolacton. — Das Ammoniumsalz, die Alkali- und Erdalkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit tiefvioletter Farbe.

2-Oxo-3.4-dioximino-furantetrahydrid, α.β-Dioximino-butyrolacton $C_4H_4O_4N_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot N:C\text{---}C:N\cdot OH \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei mehrstündigem Stehenlassen einer salzsauren Lösung von α-Oximino-tetronsäure (s. o.) (WOLFF, SCHWABE, *A.* **291**, 248). Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von α-Oximino-tetronsäure und salzsaurem Hydroxylamin (W., SCH.). Aus dem Oxim der Tetronsäure (S. 405) in wäßr. Lösung durch Natriumnitrit und Salzsäure (W., LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 155). — Krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Prismen und Rhomben mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht; schmilzt wasserfrei bei 178° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, Benzol und kaltem Wasser (W., SCH.).

aci-α-Nitro-tetronsäure-methyläther $C_5H_5O_5N$ = $\begin{matrix} OC\text{---}C:NO\cdot O\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α-nitro-tetronsaurem Silber (S. 406) und Methyljodid oder besser aus der freien α-Nitrotetronsäure und Diazomethan (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 136). — Gelbliche Nadeln oder 6-seitige Täfelchen (aus Methylalkohol). F: 143—144° (Gasentw.). Sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol oder Wasser; unter Zersetzung löslich in Sodalösung. — Wird durch heiße verdünnte Salzsäure zu α-Nitrotetronsäure verseift.

Oxim des aci-α-Nitro-tetronsäure-methyläthers $C_5H_6O_5N_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot N:C\text{——}C:NO\cdot O\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus aci-α-Nitro-tetronsäure-methyläther beim Erwärmen mit der 15-fachen Menge Wasser und salzsaurem Hydroxylamin (W., L., *A.* **312**, 140). — Hellgelbe sechsseitige Täfelchen (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 154—155°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Kochende verdünnte Salzsäure verseift zum Oxim der α-Nitro-tetronsäure (S. 406).

2.4-Dioxo-3-phenylhydrazono-furantetrahydrid, β-Oxo-α-phenylhydrazono-butyrolacton (Benzolazotetronsäure) $C_{10}H_8O_3N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Tetronsäure (S. 403) in Pottaschelösung (Wolff, Lüttringhaus, *A.* **312**, 155). — Goldgelbe Nädelchen oder Blättchen (aus Chloroform oder Eisessig). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 210° (Gasentwicklung); fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (W., L.). Die alkoh. Lösung reagiert gegen Lackmus fast neutral; läßt sich in heißer wäßr. Lösung mit Natronlauge und Phenolphthalein titrieren (W., L.). Löst sich in Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung unter Bildung gelber Salze, die durch Kohlendioxyd zerlegt werden (W., L.). — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme und gibt mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure tiefblaue Färbungen; die gesättigte alkoholische Lösung zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion (W., L.). Wird durch Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Natronlauge (bei 0°) in Anilin und α-Amino-tetronsäure (Syst. No. 2644) gespalten (W., L.). Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3690) (W., Fertig, *A.* **313**, 13). Liefert in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat (ziegelrote Prismen, F: 142°) (W., L.). — $AgC_{10}H_7O_3N_2$. Gelbe Nädelchen (aus siedendem Wasser) (W., L.).

Tetronsäure-azo-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_6N_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot C\text{==}C\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}C:N\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Diazotetronsäure $C_4H_2O_3N_2$ (Syst. No. 4640), Acetessigester und Kaliumacetat in heißer alkoholischer Lösung; man zerlegt das ausfallende Kaliumsalz mit Salzsäure (Wolff, *A.* **325**, 179). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Ziemlich schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rot. — Wird durch siedendes Wasser leicht zersetzt. Durch Einw. heißer 30%iger Salzsäure wird 4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester-carbonsäure-(5)-carboxymethylester (Syst. No. 3667) gebildet. — Kaliumsalz. Orangegelb. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Tetronsäurediazosulfonsäure $C_4H_4O_6N_2S$ = $\begin{matrix} HO\cdot C\text{==}C\cdot N:N\cdot SO_3H \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}C:N\cdot NH\cdot SO_3H \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das neutrale Natriumsalz scheidet sich ab, wenn man heiße konzentrierte wäßrige Lösungen äquimolekularer Mengen Diazotetronsäure $C_4H_2O_3N_2$ (Syst. No. 4640) und Natriumsulfit vermischt und erkalten läßt (Wolff, Lüttringhaus, *A.* **312**, 148). — Die freie Tetronsäurediazosulfonsäure ist unbeständig; die wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung und reduziert Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Quecksilberchlorid-Lösung; bei der Einw. von Zink und Essigsäure entsteht unter Abspaltung von Ammoniak und schwefliger Säure α-Amino-tetronsäure (Syst. No. 2644) (W., L., *A.* **312**, 149, 150). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Brom wird der gesamte Stickstoff als solcher abgespalten und α-Brom-, dann α.α-Dibrom-tetronsäure (S. 406) gebildet (W., L., *A.* **312**, 150). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Jod-Jodkalium-Lösung wird Diazotetronsäure regeneriert (W., L., *A.* **312**, 149). Beim Lösen des Natriumsalzes in konz. Salzsäure entsteht die Verbindung $\begin{matrix} O\cdot C\text{==}C\cdot NH\cdot NH \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ (oder vielleicht $\begin{matrix} OC\text{—}C\langle^{NH}_{NH} \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$, vgl. Schroeter, *B.* **42**, 2348 Anm.) (Syst. No. 4640) (W., L., *A.* **312**, 151). Durch Erwärmen mit Natronlauge und Fällen mit Salzsäure entsteht 4-Oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3690) (W., L., *A.* **313**, 6). — $Na_2C_4H_2O_6N_2S + 3H_2O$. Hellgelbe Nädelchen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (W., L., *A.* **312**, 148). — $KC_4H_3O_6N_2S$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Soda oder verd. Salzsäure (W., L., *A.* **312**, 149).

2-Oxo-4-oximino-3-phenylhydrazono-furantetrahydrid, β-Oximino-α-phenylhydrazono-butyrolacton $C_{10}H_9O_3N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot N:C\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Aus 2.4-Dioxo-3-phenylhydrazono-furantetrahydrid und salzsaurem Hydroxylamin in essigsaurer Lösung (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 159). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Beim Erwärmen mit Sodalösung erfolgt Aufspaltung zu γ-Oxy-β-oximino-α-phenylhydrazono-buttersäure (Bd. XV, S. 392).

2-Oxo-3.4-bis-phenylhydrazono-furantetrahydrid, α.β-Bis-phenylhydrazono-butyrolacton $C_{16}H_{14}O_2N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad H_2\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Aus 2.4-Dioxo-3-phenylhydrazono-furantetrahydrid und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* **312**, 158). — Orangerote Nadeln und rubinrote Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig); erstere färben sich bei 180° rot und schmelzen dann bei 242° (Zers.), letztere zeigen (rasch erhitzt) einen Schmelzpunkt von etwa 242° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Gibt in alkoh. Lösung auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge eine intensiv kirschrote Färbung; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat vorübergehend blau gefärbt. Heiße Natronlauge löst mit gelbroter Farbe unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzpunkt 150°.

Diazotetronsäure $C_4H_2O_3N_2$, s. Syst. No. 4640.

2. ***2.3.5-Trioxo-furantetrahydrid, Oxobernsteinsäureanhydrid, Oxalessigsäureanhydrid*** bezw. ***3-Oxy-2.5-dioxo-furandihydrid, Oxymaleinsäureanhydrid*** $C_4H_2O_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CO \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{═══}C\cdot OH \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Aus seinem Pyridinsalz, das aus [O.O-Diacetyl-d-weinsäure]-anhydrid (Syst. No. 2549) durch Erwärmen mit wasserfreiem Pyridin und Eisessig erhalten wird (WOHL, ÖSTERLIN, *B.* **34**, 1145), durch Zersetzung mit der theoretischen Menge HCl bei niederer Temperatur in absol. Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit (WOHL, FREUND, *B.* **40**, 2300). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Geht bei 82—83°, ohne flüssig zu werden, in eine andere feste Substanz über, die bei ca. 120° unter Zersetzung zu einer braunen, beim Erkalten nicht erstarrenden Flüssigkeit schmilzt; die bei 120° schmelzende Substanz entsteht auch, wenn man das Anhydrid in ein Schwefelsäurebad von 85° taucht (W., F.). Das Anhydrid liefert durch Wasseraufnahme Oxymaleinsäure (Bd. III, S. 778) (W., *B.* **40**, 2285).

2.5-Dioxo-3-oximino-furantetrahydrid, Oximinobernsteinsäureanhydrid, sterisch der niedrigschmelzenden (β-)Form der Säure entsprechend, $C_4H_3O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C:N\cdot OH \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Beim Auflösen der hochschmelzenden (α-) oder der niedrigschmelzenden (β-)Form der Oximinobernsteinsäure (Bd. III, S. 779) in Acetylchlorid (CRAMER, *B.* **24**, 1211, 1212). — Krystalle. Erweicht bei 95° und schmilzt unter Zersetzung bei 105°. Löst sich ziemlich schwer in Wasser unter Bildung der β-Form der Oximinobernsteinsäure.

Acetyloximinobernsteinsäureanhydrid $C_6H_5O_5N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Beim Aufbewahren von α- oder β-Oximinobernsteinsäure (Bd. III, S. 779) oder von Oximinobernsteinsäureanhydrid (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (CRAMER, *B.* **24**, 1212). — Krystalle. Zersetzt sich bei 104—105°. Löst sich leicht in Wasser unter Zersetzung und Bildung von Essigsäure.

4-Chlor-2.5-dioxo-3-phenylimino-furantetrahydrid, [α'-Chlor-α-phenyliminobernsteinsäure]-anhydrid, Phenyliminochlorbernsteinsäureanhydrid bezw. **4-Chlor-2.5-dioxo-3-anilino-furandihydrid, [α'-Chlor-α-anilino-maleinsäure]-anhydrid, Anilinochlormaleinsäureanhydrid** $C_{10}H_6O_3NCl = \begin{array}{l} ClHC\text{——}C:N\cdot C_6H_5 \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} ClC\text{═══}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}O \end{array}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen (s. u.) beim Erwärmen von Dichlormaleinsäure mit Anilin und Wasser (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2595). — Gelbe Blättchen. Beginnt bei 165° zu schmelzen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Chlor-5-oxo-2.3-bis-phenylimino-furantetrahydrid, α'-Chlor-α-phenyliminobernsteinsäure-α-isoanil bezw. **4-Chlor-5-oxo-2-phenylimino-3-anilino-furandihydrid, α'-Chlor-α-anilino-maleinsäure-α-isoanil** $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl = \begin{array}{l} ClHC\text{——}C:N\cdot C_6H_5 \\ O\overset{|}{C}\cdot O\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5 \end{array}$

bezw. $\begin{array}{l} ClC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Dichlormaleinsäure mit Anilin und Wasser auf dem Wasserbad (SA., SI., *B.* 38, 2594). — Grün schillernde Nädelchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 175° und schmilzt bei 188° zu einer braunen Flüssigkeit. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Löslich in Kalilauge; die Lösung entwickelt beim Übersättigen mit Salzsäure nur wenig Kohlendioxyd.

4-Chlor-2-oxo-3.5-bis-phenylimino-furantetrahydrid, α'-Chlor-α-phenyliminobernsteinsäure-α'-isoanil bezw. 4-Chlor-2-oxo-5-phenylimino-3-anilino-furandihydrid, α'-Chlor-α-anilino-maleinsäure-α'-isoanil $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$ = $\begin{array}{l} ClHC{-\!-}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot O\cdot CO \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} ClC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot O\cdot CO \end{array}$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Erwärmen von Dichlormaleinsäure mit Anilin und Wasser (SA., SI., *B.* 38, 2594). — Gelbe Blättchen. F: 187°. Löslich in Kalilauge; die Lösung entwickelt beim Übersättigen mit Salzsäure reichlich Kohlendioxyd.

4-Brom-2.5-dioxo-3-phenylimino-furantetrahydrid, [α'-Brom-α-phenyliminobernsteinsäure]-anhydrid, Phenyliminobrombernsteinsäureanhydrid bezw. 4-Brom-2.5-dioxo-3-anilino-furandihydrid, [α'-Brom-α-anilino-maleinsäure]-anhydrid, Anilinobrommaleinsäureanhydrid $C_{10}H_6O_3NBr$ = $\begin{array}{l} BrHC{-\!-}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} BrC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{array}$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen (s. u.) beim Erwärmen von Dibrommaleinsäure mit Anilin und Wasser (SA., SI., *B.* 38, 2593). — Gelbe Blättchen oder goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Äther.

4-Brom-5-oxo-2.3-bis-phenylimino-furantetrahydrid, α'-Brom-α-phenyliminobernsteinsäure-α-isoanil bezw. 4-Brom-5-oxo-2-phenylimino-3-anilino-furandihydrid, α'-Brom-α-anilino-maleinsäure-α-isoanil $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ = $\begin{array}{l} BrHC{-\!-}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} BrC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt, wenn man 5,5 g Dibrommaleinsäure und 7,4 g Anilin in wenig Äther löst und mit 400 g Wasser auf dem Wasserbad erhitzt (SA., SI., *B.* 38, 2592). — Gelbgrüne Nädelchen (aus 90%igem Alkohol). F: 180°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. Löslich in Kalilauge; die Lösung entwickelt beim Übersättigen mit Salzsäure wenig Kohlendioxyd.

4-Brom-2-oxo-3.5-bis-phenylimino-furantetrahydrid, α'-Brom-α-phenyliminobernsteinsäure-α'-isoanil bezw. 4-Brom-2-oxo-5-phenylimino-3-anilino-furandihydrid, α'-Brom-α-anilino-maleinsäure-α'-isoanil $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ = $\begin{array}{l} BrHC{-\!-}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot O\cdot CO \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} BrC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot O\cdot CO \end{array}$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Erwärmen von Dibrommaleinsäure mit Anilin und Wasser (SA., SI., *B.* 38, 2592). — Braune Nädelchen (aus Wasser). F: 188°. Löslich in Kalilauge, die Lösung entwickelt beim Übersättigen mit Salzsäure reichlich Kohlendioxyd.

4-Brom-2.3.5-tris-phenylimino-furantetrahydrid bezw. 4-Brom-2.5-bis-phenylimino-3-anilino-furandihydrid $C_{22}H_{16}ON_3Br$ = $\begin{array}{l} BrHC{-\!-}C{:}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} BrC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 134.

2. Trioxo-Verbindungen $C_6H_6O_4$.

1. ***2.4.6-Trioxo-3-methyl-pyrantetrahydrid*** $C_6H_6O_4$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC{-}O{-}CO \end{array}$.

4-Oxo-2.6-dithion-3-methyl-thiopyrantetrahydrid bezw. 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3-methyl-thiopyran, 2.6-Dimercapto-4-oxo-3-methyl-penthiophen, 2.6-Dimercapto-3-methyl-1-thio-pyron $C_6H_6OS_3$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3 \\ SC{-}S{-}CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \\ HS\cdot C{-}S{-}C\cdot SH \end{array}$. *B.* Aus

Methyläthylketon durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali und Ansäuern (APITZSCH, *B.* 38, 2895). — Orangerote Prismen (aus Aceton + Petroläther). F: 144,5—145°; leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig, sonst schwer löslich (A.). — Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd das Natriumsalz der 3-Methyl-1-thio-pyron-disulfonsäure-(2.6) $\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \\ NaO_3S\cdot \overset{\|}{C}-S-\overset{\|}{C}\cdot SO_3Na \end{matrix}$ (Syst. No. 2632) (APITZSCH, BAUER, *B.* 41, 4043). Mit Methyljodid gibt es in warmem Alkohol 2.6-Bis-methylmercapto-3-methyl-1-thio-pyron (Syst. No. 2529), mit Essigsäureanhydrid beim Schütteln der wäßr. Lösung das entsprechende S.S-Diacetylderivat (Syst. No. 2529) (A.). — $Na_2C_6H_4OS_3 + 2C_2H_6O$. Gelbe Schuppen. Verliert den Krystallalkohol nur langsam (A.).

2. ***2.4.3¹-Trioxo-3-äthyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-acetyl-butyrolacton, α-Acetyl-tetronsäure*** $C_6H_6O_4 = \begin{matrix} OC—CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-[α-Imino-äthyl]-tetronsäure (s. u.) durch Einw. von kalter n-Natronlauge (BENARY, *B.* 42, 3918). — Nädelchen (aus wenig Methylalkohol). F: 79,5—80,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, sehr wenig in Äther. Reagiert stark sauer und läßt sich als einbasische Säure titrieren. Eisenchlorid erzeugt in verdünnter wäßriger Lösung eine gelbrote Färbung, in konz. Lösung den gelbroten Niederschlag eines Eisensalzes. — Liefert beim Kochen mit Anilin α-[α-Phenylimino-äthyl]-tetronsäure (s. u.). — $Cu(C_6H_5O_4)_2$ (bei 100°). Hellblauer Niederschlag. Schwer löslich. Zersetzt sich zwischen 275° und 280°.

2.4-Dioxo-3¹-imino-3-äthyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-[α-imino-äthyl]-butyrolacton, α-[α-Imino-äthyl]-tetronsäure $C_6H_7O_3N = \begin{matrix} OC—CH\cdot C(:NH)\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von β-Imino-α-chloracetyl-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 753) auf 140—160° (BENARY, *B.* 42, 3917). — Weiche Nädelchen (aus heißem Wasser). Bräunt sich gegen 200°, schmilzt bei 230—231° (Zers.). Leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Reduziert warme ammoniakalische Silberlösung. Wird durch n-Natronlauge zu α-Acetyl-tetronsäure (s. o.) verseift.

2.4-Dioxo-3¹-phenylimino-3-äthyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-[α-phenylimino-äthyl]-butyrolacton, α-[α-Phenylimino-äthyl]-tetronsäure $C_{12}H_{11}O_3N = \begin{matrix} OC—CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von α-Acetyl-tetronsäure (s. o.) mit Anilin (BENARY, *B.* 42, 3919). Aus β-Phenylimino-α-chloracetyl-buttersäure-methylester (Bd. XII, S. 525) beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 150° (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. Trioxo-Verbindungen $C_7H_8O_4$.

1. ***2.4.6-Trioxo-3.5-dimethyl-pyrantetrahydrid*** $C_7H_8O_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3 \\ OC—O—CO \end{matrix}$

4-Oxo-2.6-dithion-3.5-dimethyl-thiopyrantetrahydrid bezw. 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3.5-dimethyl-thiopyran, 2.6-Dimercapto-4-oxo-3.5-dimethyl-penthiophen, 2.6-Dimercapto-3.5-dimethyl-1-thio-pyron $C_7H_8OS_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3 \\ SC—S—CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \\ HS\cdot \overset{\|}{C}—S—\overset{\|}{C}\cdot SH \end{matrix}$. *B.* Aus Diäthylketon durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali und Ansäuern (APITZSCH, *B.* 38, 2892). — Orangefarbene Prismen (aus 1 Tl. Chloroform + 2 Tln. Äthylenbromid). F: 157° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Essigester, heißem Alkohol, Toluol, Xylol, Äthylenbromid, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. — Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen seiner alkoh. Lösung mit Alkylhalogeniden 2.6-Bis-alkylmercapto-3.5-dimethyl-1-thio-pyron (Syst. No. 2529), beim Schütteln seiner wäßr. Lösung mit Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid das analoge S.S-Diacylderivat (Syst. No. 2529). — $Na_2C_7H_6OS_3 + 2C_2H_6O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol-Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***2.5.3²-Trioxo-3-propyl-furantetrahydrid, Acetonylbernsteinsäureanhydrid*** $C_7H_8O_4 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. Möglicherweise besitzt das Anhydrid $C_7H_8O_4$ (Bd. III, S. 808) diese Konstitution.

4. Trioxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_4$.

1. ***Anhydrid der Aceton-di-α-propionsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO}{CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO}>O$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC—O}{CH_3\cdot HC\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O—CO}{CH_2\cdot CH\cdot CH_3}$ s. Bd. III, S. 817.

2. ***2.4.6-Trioxo-3.5-diäthyl-pyrantetrahydrid*** $C_9H_{12}O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot C_2H_5}{OC—O—CO}$.

4-Oxo-2.6-dithion-3.5-diäthyl-thiopyrantetrahydrid bezw. 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3.5-diäthyl-thiopyran, 2.6-Dimercapto-4-oxo-3.5-diäthyl-penthiophen, 2.6-Dimercapto-3.5-diäthyl-1-thio-pyron $C_9H_{12}OS_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot C_2H_5}{SC—S—CS}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot C_2H_5}{HS\cdot C—S—C\cdot SH}$. *B.* Aus Dipropylketon durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali bei Gegenwart von etwas Wasser und Ansäuern (APITZSCH, *B.* **38**, 2897). — Orangerote Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 118°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser, Ligroin und Petroläther.

5. **2.4.3³-Trioxo-3-[3¹.3¹-dimetho-butyl]-furantetrahydrid, β-Oxo-α-[γ-oxo-α.α-dimethyl-butyl]-butyrolacton** bezw. **4-Oxy-2.3³-dioxo-3-[3¹.3¹-dimetho-butyl]-furan-dihydrid-(2.5), β-Oxy-α-[γ-oxo-α.α-dimethyl-butyl]-$Δ^{α.β}$-crotonlacton** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC—CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3}{H_2C\cdot O\cdot CO}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot C{=}C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3}{H_2C\cdot O\cdot CO}$, **α-[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-tetronsäure.** Zur Konstitution vgl. WOLFF, *A.* **322**, 352. — *B.* Bei 8—10 tägigem Aufbewahren einer wäßr. Lösung von Tetronsäure (S. 403) mit Mesityloxyd (W., SCHIMPFF, *A.* **315**, 164). — Pyramiden oder Säulen (aus Wasser). F: 122—124°; leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwerer in Äther und Chloroform; färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot (W., SCH.). — Wird durch Natriumnitrit und Salzsäure nicht verändert (W., SCH.). Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 1.1.3-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5) (Bd. VII, S. 565) (W., GABLER, HEYL, *A.* **322**, 363). Salzsaures Hydroxylamin liefert die Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot N(OH)—C\cdot CH_2}{HC\cdot C(CH_3)_2\cdot C—CO}>O$ (Syst. No. 4274) (W., G., H.). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung entsteht 4-Benzoyloxy-2.3³-dioxo-3-[3¹.3¹-dimetho-butyl]-furandihydrid-(2.5) (Syst. No. 2529) (W., G., H.).

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. **2.3.4-Trioxo-[1.4-pyran]-dihyrid** $C_5H_2O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\cdot CO\cdot CO}{HC—O—CO}$.

3.4-Dioxo-2-oximino-[1.4-pyran]-dihydrid, Oximinopyromekonsäure $C_5H_3O_4N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\cdot CO\cdot CO}{HC—O—C:N\cdot OH}$. — **Verbindung mit Pyromekonsäure, „Nitrosodipyromekonsäure"** $C_5H_3O_4N + C_5H_4O_3$. *B.* In kleinem Maßstab durch Eintragen sehr fein pulverisierter Pyromekonsäure (S. 435) in die absolut-ätherische Lösung nitroser Gase (OST, *J. pr.* [2] **19**, 195). Bequemer durch Einw. von Äthylnitrit auf die Lösung von Pyromekonsäure in Chloroform (PERATONER, *R. A. L.* [5] **11** I, 246). — Citronengelbe Krystalle. Sehr unbeständig, färbt sich am Licht dunkler (O., *J. pr.* [2] **19**, 196). Verwandelt sich bei mehrmonatigem Aufbewahren in geschlossenem Gefäß teilweise in eine ziemlich beständige isomere Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC—CO—CO}{HC\cdot N(OH)\cdot CO}$ + $C_5H_4O_3$(?), die aus heißem Wasser in farblosen haarfeinen Nadeln mit $2H_2O$ krystallisiert, bei 100° wasserfrei wird, in Wasser schwer löslich ist, mit Eisenchlorid eine intensiv dunkle schmutzige Färbung gibt, aus Silberlösung sofort Silber abscheidet und keine Pyromekonsäure abspaltet (O., *J. pr.* [2] **27**, 272 Anm. 2; vgl. PE., *R. A. L.* [5] **11** I,

330; *G.* **41** II [1911], 640 Anm.). Gibt bei vorsichtigem Erhitzen etwas Pyromekonsäure ab und zersetzt sich vollständig oberhalb 100° (O., *J. pr.* [2] **19**, 197). Löst sich in warmem Wasser oder warmem Alkohol unter Zersetzung; dampft man die wäßr. Lösung ein, so bildet sich unter Gasentwicklung neben Pyromekonsäure und anderen Produkten eine Verbindung von 1.2.3-Trioxy-4-oxo-pyridindihydrid mit Pyromekonsäure

HC—CO—C·OH
HC·N(OH)·C·OH + $C_5H_4O_3$

(Syst. No. 3240) (O., *J. pr.* [2] **19**, 197; vgl. PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 330). Diese Reaktion verläuft glatter in Gegenwart von Reduktionsmitteln, z. B. schwefliger Säure (O., *J. pr.* [2] **19**, 197). Durch Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig entstehen zwei isomere 2-Oximino-3.4-bis-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydride (s. u.) (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 247).

3.4-Dioxo-2-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydrid (Benzolazopyromekonsäure) $C_{11}H_8O_3N_2$ =

HC·CO·CO
HC—O—C:N·NH·C_6H_5

B. Aus Pyromekonsäure bei Einw. von Benzoldiazoniumacetat in wäßr. Lösung unter Eiskühlung (PERATONER, *R. A. L.* [5] **11** I, 250). — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Xylol). F: 175° (P., *R. A. L.* [5] **11** I, 250). — Liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zwei isomere Formen des 2.3.4-Tris-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydrids (s. u.) (PE., *G.* **41** II [1911], 642, 674).

2-Oximino-3.4-bis-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydrid $C_{17}H_{15}O_2N_5$ =

HC·C(:N·NH·C_6H_5)·C:N·NH·C_6H_5
HC————O————C:N·OH

Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (PERATONER, *R. A. L.* [5] **11** I, 248). — *B.* Ein Gemisch beider Isomeren entsteht beim Eintragen kleiner Mengen der „Nitrosodipyromekonsäure“ (s. o.) in eine gut gekühlte Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Xylol oder Benzol, worin das niedriger schmelzende Isomere etwas leichter löslich ist (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 247; vgl. *G.* **41** II [1911], 653).

a) Niedrigerschmelzende Form. Gelbe Nadeln. F: 165° (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 248). Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Verbindung $C_{17}H_{13}ON_5$ (s. u.) (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 248). Wird durch Alkali in eine gelbe, wenig lösliche Verbindung übergeführt, die mit Säuren neben einem amorphen Produkt wieder die ursprüngliche Verbindung liefert (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 248). Zeigt die PECHMANNsche Reaktion der Osazone (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 248). Reduziert nach längerem Kochen mit Salzsäure FEHLINGsche Lösung (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 248).

b) Höherschmelzende Form. Gelbe Nadeln. F: 199—200° (PE., *G.* **41** II [1911], 654). Zeigt das gleiche chemische Verhalten wie das niedrigerschmelzende Isomere (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 248).

Verbindung $C_{17}H_{13}ON_5$ =

HC·C(:N·NH·C_6H_5)·C:N
HC————O————C:N >N·C_6H_5 oder

HC———CO———C:N
HC·N(NH·C_6H_5)·C:N >N·C_6H_5.

B. Beim Erhitzen der zwei isomeren Formen des 2-Oximino-3.4-bis-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydrids (s. o.) über ihren Schmelzpunkt (PE., *R. A. L.* [5] **11** I, 248). — Farblose Nadeln. F: 242°. Beständig gegen siedende Kalilauge.

2.3.4-Tris-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydrid $C_{23}H_{20}ON_6$ =

HC·C(:N·NH·C_6H_5)·C:N·NH·C_6H_5
HC————O————C:N·NH·C_6H_5

Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (PERATONER, *G.* **41** II [1911], 642, 674). — *B.* Ein Gemisch beider Isomeren entsteht beim Eintragen der essigsauren Lösung von 3.4-Dioxo-2-phenylhydrazono-[1.4-pyran]-dihydrid in eine essigsaure Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin; durch allmähliches Fällen mit Wasser scheidet sich zuerst die niedrigerschmelzende, dann die höherschmelzende Form ab; man krystallisiert die erste aus Alkohol, die zweite aus Benzol um (PERATONER, *G.* **41** II [1911], 674; vgl. *R. A. L.* [5] **11** I, 250).

a) Niedrigerschmelzende Form. Citronengelbe Krystalle. F: 161—162° (PE., *G.* **41** II, 675).

b) Höherschmelzende Form. Blaßgelbe Krystalle. F: 212—214° (PE., *G.* **41** II, 675).

2. Trioxo-Verbindungen $C_6H_4O_4$.

1. ***4.5.6-Trioxo-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid*** $C_6H_4O_4$ =

OC·CO·CH
OC—O—C·CH_3.

4.6-Dioxo-5-phenylhydrazono-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid (Benzolazotriacetsäurelacton) $C_{12}H_{10}O_3N_2$ =

C_6H_5·NH·N:C·CO·CH
OC—O—C·CH_3.

B. Beim Eintragen von Benzol-

diazoniumacetatlösung in eine eisgekühlte wäßr. Lösung von Triacetsäurelacton (S. 442) und überschüssigem Kaliumacetat (TAMBURELLO, *C.* **1905** I, 348; T., CARAPELLE, *G.* **37** I, 565). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 185—186°. — Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{24}H_{22}ON_6$ (s. u.).

Verbindung $C_{24}H_{22}ON_6$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH$ / $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C$ —— O —— $C \cdot CH_3$ oder
$C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C$ —— CO —— CH / $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen der alkoholisch-essigsauren Lösung von 4.6-Dioxo-5-phenylhydrazono-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (TAMBURELLO, *C.* **1905** I, 348; T., CARAPELLE, *G.* **37** I, 563, 565). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 174—175°.

2. ***2.6.3¹-Trioxo-3-methyl-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6), [α-Formyl-glutaconsäure]-anhydrid*** bezw. ***3¹-Oxy-2.6-dioxo-3-methylen-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6), Oxymethylenglutaconsäureanhydrid*** $C_6H_4O_4$ = HC:CH·CH·CHO / OC—O—CO bezw. HC:CH·C:CH·OH / OC—O—CO, ***Isocumalinsäure.*** *B.* Durch Kochen des Isocumalinsäureamids (s. u.) mit Kaliumcarbonatlösung (v. PECHMANN, *B.* **34**, 1406). — Farblose Nadeln. F: 170—180° (Zers.). Einbasische Säure. Färbt sich leicht rot oder violett; gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

[α-Iminomethyl-glutaconsäure]-anhydrid bezw. Aminomethylenglutaconsäureanhydrid $C_6H_5O_3N$ = HC:CH·CH·CH:NH / OC—O—CO bezw. HC:CH·C:CH·NH₂ / OC—O—CO, Imid bezw. Amid der Isocumalinsäure. *B.* Durch längere Einw. von kaltem wäßrigem Ammoniak auf Cumalinsäure-methylester oder -chlorid (Syst. No. 2619) (v. PECHMANN, *B.* **34**, 1406). Aus Isocumalinsäure durch Einw. von Ammoniak (v. P.). — Rotstichige Nadeln. F: 230—234° (Zers.). Unlöslich in kalter Sodalösung. Beim Kochen mit Alkalien entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Isocumalinsäure.

3. **4.6.5¹-Trioxo-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, 4.6-Dioxo-2-methyl-5-acetyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Dehydracetsäure** $C_8H_8O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$ / OC—O—$C \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen.

Zur Konstitution vgl. FEIST, *A.* **257**, 261; *B.* **25**, 340; COLLIE, *Soc.* **59**, 183; **77**, 971; DIECKMANN, BREEST, *B.* **37**, 3387 [1]).

B. Beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in siedendes Essigsäureanhydrid (DIELS, MEYERHEIM, *B.* **40**, 362). Durch 24-stdg. Einw. von 50 g sublimiertem Eisenchlorid auf eine Lösung von 25 g Acetylchlorid in 50 g Schwefelkohlenstoff (WEDEKIND, *A.* **323**, 253). Beim Eintröpfeln von 15,5 g Acetylchlorid in die Lösung von 20 g Triäthylamin in 10 Vol.-Tln. wasserfreiem Benzol unter Kühlung (WE., *C.* **1900** II, 561; *A.* **318**, 100; **323**, 247). Bei raschem Eintragen kleiner Mengen Acetylchlorid in das gleiche Volumen Pyridin; statt des letzteren kann man auch Picolin verwenden (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **19**, 76). Beim Leiten der Dämpfe von Acetessigester durch eine mit Bimstein gefüllte, nahezu auf Dunkelrotglut erhitzte Röhre (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **9**, 324). Beim Erhitzen von Acetessigester mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 200° (GENVRESSE, *A. ch.* [6] **24**, 123). Beim Erhitzen von Natrium-Acetessigester im CO_2-Strom (GEUTHER, *Z.* **1866**, 8; *J.* **1865**, 303). Beim Kochen von 4.6-Dioxo-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid (Triacetsäurelacton) (S. 442) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (COLLIE, *Soc.* **77**, 976) oder von Natriumacetat oder Pyridin (DIECKMANN, BREEST, *B.* **37**, 3388, 3390). Aus 4.6-Dioxo-2-methyl-5-acetyl-[1.4-pyran]-dihydrid-carbonsäure-(3) (Dehydracetcarbonsäure) (Syst. No. 2621) durch trockne Destillation oder bei kurzem Kochen mit Alkalien (v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273**, 196, 200).

Darst. Man leitet die Dämpfe von Acetessigester durch eine mit Bimstein gefüllte, nahezu auf Dunkelrotglut erhitzte eiserne Röhre und krystallisiert die aus dem Kondensat ausgeschiedene Dehydracetsäure aus heißem Wasser um (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **9**, 324). Man übergießt schwefelsäurehaltige (vgl. WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422** [1920], 7) Acetondicarbonsäure mit der $2^1/_2$—3-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Kühlung mit Eiswasser,

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BENARY, *B.* **43** [1910], 1070; HALE, *Am. Soc.* **33** [1911], 1119; RASSWEILER, ADAMS, *Am. Soc.* **46** [1924], 2758.

erwärmt 5—10 Minuten im Wasserbad, bis eine herausgenommene Probe sofort krystallinisch erstarrt, läßt erkalten, gibt Wasser zu, führt die ausgeschiedene Dehydracetcarbonsäure mit überschüssiger warmer Kalilauge in ihr Monokaliumsalz über, dampft die wäßr. Lösung desselben dreimal im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und fällt mit Essigsäure (v. PECHMANN, NEGER, *A*. **273**, 194, 200; vgl. auch v. PE., *B*. **24**, 3600).

Nadeln oder Tafeln (aus heißem Wasser). F: 108,5—109°; Kp: 269,9° (korr.) (GEUTHER, *Z*. **1866**, 8). Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar (GEU.). Ist ziemlich flüchtig mit Wasserdampf (COLLIE, *Soc*. **59**, 619). 1 Tl. löst sich in 100 Tln. Wasser bei 6°; leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in siedendem, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Äther (GEU.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G*. **19**, 660. Molekularrefraktion: HOMFRAY, *Soc*. **87**, 1457. Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, WATSON, *Soc*. **95**, 153. Dehydracetsäure ist eine sehr schwache Säure. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}3\times10^{-6}$ (OSTWALD, *Ph. Ch*. **3**, 401), 1×10^{-6} (WALKER bei COLLIE, *Soc*. **77**, 971). — Dehydracetsaures Natrium liefert mit Kupferacetat oder Kupfersulfat in wäßr. Lösung das Kupfersalz $Cu(C_8H_7O_4)_2$ (Co., LE SUEUR, *Soc*. **65**, 259); läßt man Dehydracetsäure mit einer Lösung von Kupferacetat in überschüssigem konzentriertem Ammoniak stehen, so erhält man ein Salz $CuC_{24}H_{25}O_9N_3$ [mikroskopische rote Nadeln, die durch Kochen mit Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, durch Einw. von Salzsäure sofort in Dehydracetsäure, Ammoniumchlorid und Kupferchlorid zerlegt werden] (Co., *Soc*. **59**, 620). Dehydracetsäure gibt mit Eisenchlorid eine gelbe, in konz. Lösung orangerote Färbung (OPPENHEIM, PRECHT, *B*. **9**, 324).

Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Dehydracetsäure in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r*. **126**, 688. Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Dehydracetsäure mit Zink und verd. Schwefelsäure entsteht eine Verbindung $C_8H_{10}O_3$ (S. 562) (SCHIBBYE, Dissert. [Würzburg 1882], S. 22; vgl. OPPENHEIM, PRECHT, *B*. **9**, 1101; PERKIN, *Soc*. **47**, 289). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform entsteht Chlordehydracetsäure (S. 565) (OPP., PR., *B*. **9**, 1101); durch Einw. von Brom auf die Lösung in Chloroform wird Bromdehydracetsäure (S. 565) gebildet (OPP., PR., *B*. **9**, 1101; PERKIN, BERNHART, *B*. **17**, 1524; PER., *Soc*. **51**, 490; FEIST, *B*. **25**, 321). Trocknes Brom erzeugt Bromdehydracetsäure und Pentabromacetylaceton (v. PECHMANN, NEGER, *A*. **273**, 202). Bei Einw. von Jod auf die Lösung von Dehydracetsäure in Pyridin und Alkohol entstehen eine Verbindung $C_{13}H_{14}O_4NI$ [Additionsprodukt von Pyridin-Hydrojodid und Dehydracetsäure? (Syst. No. 3051)] und eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_8$ (S. 562) (ORTOLEVA, VASSALLO, *G*. **34** I, 342). Beim Kochen von Dehydracetsäure mit konz. Salzsäure wird salzsaures 2.6-Dimethyl-pyron-(4) (S. 293) gebildet (COLLIE, *Soc*. **59**, 619; vgl. FEIST, *B*. **25**, 1069, 1070; COL., TICKLE, *Soc*. **75**, 710). Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) im Druckrohr auf 150—200° erhält man 2.6-Dimethyl-pyron-(4) (F., *A*. **257**, 269, 273). Bei kurzem Erhitzen mit $90^0/_0$iger Schwefelsäure auf 135° entsteht 4.6-Dioxo-2-methyl-[1.4-pyran]-dihydrid (Triacetsäurelacton) (S. 442) (COL., *Soc*. **59**, 609; COL., HILDITCH, *Soc*. **91**, 787; vgl. F., *B*. **25**, 342), während man mit $85^0/_0$iger Schwefelsäure unter sonst gleichen Bedingungen neben Triacetsäurelacton als Hauptprodukt 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) erhält (COL., HI.). Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dehydracetsäure in Gegenwart von Phosphoroxychlorid führt zu „Dehydracetchlorid" $C_8H_6O_3Cl_2$ (S. 562) (OPP., PR., *B*. **9**, 1099; F., *A*. **257**, 283; vgl. F., *A*. **257**, 258; *B*. **25**, 342); nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man daneben noch eine Verbindung $(C_8H_7O_3)H_2PO_4$ (S. 563) (F., *B*. **25**, 343, 346). — Dehydracetsäure liefert beim Eindampfen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak das Monoimid

$CH_3\cdot C(:NH)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$
$OC\cdot O\cdot C\cdot CH_3$

(S. 564) (OPP., PR., *B*. **9**, 1100; COL., MYERS, *Soc*. **63**, 128; vgl. F., *A*. **257**, 264; PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B*. **44** [1911], 2830; SCHÖTTLE, PE.-KR., *B*. **45** [1912], 3231). Bei längerem Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° entstehen 2.6-Dimethyl-4-oxy-pyridin (Syst. No. 3111) und eine Säure $C_8H_9O_3N$ (wahrscheinlich 2.6-Dimethyl-4-oxy-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3333), die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in CO_2 und 2.6-Dimethyl-4-oxy-pyridin zerfällt (HAITINGER, *B*. **18**, 452; *M*. **6**, 104; vgl. CONRAD, GUTHZEIT, *B*. **20**, 159; F., *A*. **257**, 264). 2.6-Dimethyl-4-oxy-pyridin bildet sich, wenn man Dehydracetsäure mit konz. Ammoniak unter Druck auf 130° erhitzt (COL., *Soc*. **77**, 973). Beim Aufbewahren von 1 Mol.-Gew. Dehydracetsäure in alkoh. Lösung mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat entsteht das Monohydrazon der Dehydracetsäure

$CH_3\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$
$OC-O-C\cdot CH_3$

(S. 564); daneben erhält man das Azin

$\left[\begin{array}{l} HC\cdot CO\cdot CH\cdot C(CH_3):N- \\ CH_3\cdot C-O-CO \end{array}\right]_2$

(S. 565) und, insbesondere bei Anwendung von überschüssigem Hydrazinhydrat, die Verbindung

$CH_3\cdot C$——CH_2 OC——NH
N—NH—C═══C—$C(CH_3)=N$

(Syst. No. 4117)

(STOLLÉ, *B.* **38**, 3030, 3031). Erhitzt man mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in wenig Alkohol im Druckrohr auf 120°, so erhält man 3-Methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 790). Nach PERKIN, BERNHART, *B.* **17**, 1522; PER., *Soc.* **51**, 493 (vgl. auch ODERNHEIMER, *B.* **17**, 2087) entsteht bei der Einw. von überschüssiger Hydroxylaminlösung auf dehydracetsaures Alkali bei Zimmertemperatur ein Monoxim $C_8H_9O_4N$ vom Schmelzpunkt 171—173° (S. 562). MINUNNI, *G.* **29** II, 458, 465 erhielt bei längerem Aufbewahren von Dehydracetsäure mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol als Hauptprodukt ein Monoxim $C_8H_9O_4N$ vom Schmelzpunkt 149,5—150° (S. 563) und daneben die Verbindung $C_8H_{10}O_3N_2$ (S. 563). Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit konz. Natronlauge entstehen Kohlendioxyd, Aceton und Essigsäure (OPP., PR., *B.* **9**, 325). Neben diesen Produkten wurde bei der alkalischen Spaltung der Dehydracetsäure auch Malonsäure beobachtet (WISLICENUS; SCHIBBYE, Dissert. [Würzburg 1882], S. 5, 7). Beim Erhitzen mit sehr konzentrierter Natronlauge auf 150° bilden sich Orcin und eine Carbonsäure, die beim Erhitzen Orcin liefert (COL., MY., *Soc.* **63**, 125). Alkoholisches Kali bewirkt in der Kälte zunächst Umwandlung in Acetessigsäure, die durch weitere Einwirkung von Alkalien in Aceton und Essigsäure zerfällt (PER., BER., *B.* **17**, 1526; PER., *Soc.* **51**, 496). Bei der trocknen Destillation der Dehydracetsäure mit CaO erhält man Aceton, Mesityloxyd und symm. m-Xylenol (TIVOLI, *G.* **21** I, 416; vgl. CARLINFANTI, GERMAIN, *R. A. L.* [5] **19** II [1910], 234).

Das Silbersalz der Dehydracetsäure liefert mit Methyljodid ein Methylderivat $C_9H_{10}O_4$ (S. 563) (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **9**, 324; PERKIN, *Soc.* **51**, 496), mit Äthyljodid ein Äthylderivat $C_{10}H_{12}O_4$ (S. 563) (OPP., PR., *B.* **9**, 1100; SCHIBBYE, Dissert. [Würzburg 1882], S. 11; COLLIE, LE SUEUR, *Soc.* **65**, 261). Mit Essigsäureanhydrid erhält man selbst nach längerem Kochen kein Acetylderivat (PER., *B.* **18**, 219; *Soc.* **51**, 485). Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit überschüssigem Anilin entsteht das Monoanil

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot HC\cdot CO\cdot CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad OC—O—C\cdot CH_3 \end{array}$$

(S. 564) (OPP., PR., *B.* **9**, 1100); analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* **41**, 4164; vgl. BENARY, *B.* **43** [1910], 1071; PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **44** [1911], 3650). Beim Stehenlassen einer warmen alkoholischen Lösung von Dehydracetsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin (PERKIN, *Soc.* **51**, 494) oder einer Lösung von dehydracetsaurem Kalium mit einer Lösung von überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und der berechneten Menge Kaliumcarbonat (PER., BER., *B.* **17**, 1523) erhält man das Monophenylhydrazon

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot HC\cdot CO\cdot CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad OC—O—C\cdot CH_3 \end{array}$$

(S. 564) (vgl. BÜ., *B.* **41**, 4164; BENARY, *B.* **43** [1910], 1071). Bei längerem Erhitzen von Dehydracetsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C:CH\cdot C\cdot N(C_6H_5) \\ \qquad\quad O\cdot CO\cdot C\cdot C(CH_3) \end{array}\!\!>\!N$$

(Syst. No. 4547) und daneben die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C——CH_2\ OC——N\cdot C_6H_5 \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{=\!=}C\cdot C(CH_3):N \end{array}$$

(Syst. No. 4117) (STOLLÉ, *B.* **38**, 3026, 3029; vgl. BEN., *B.* **43** [1910], 1072).

Salze. $NaC_8H_7O_4 + H_2O$. Farblose Nadeln (aus Wasser) (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 391). — $2NaC_8H_7O_4 + 3H_2O$. Farblose Nadeln (aus Wasser) (H., *J. pr.* [2] **77**, 391). — $NaC_8H_7O_4 + 2H_2O$. Lange, leicht lösliche Nadeln (GEUTHER, *Z.* **1866**, 9). Ist in wasserhaltigem Zustande farblos; verliert bei 110° 1 H_2O, den Rest bei 135° und wird dann citronengelb (COLLIE, LE SUEUR, *Soc.* **65**, 256). — $KC_8H_7O_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Wird durch Trocknen gelb; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., LE S.). — $Cu(C_8H_7O_4)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Kupferacetatlösung mit einer Lösung von dehydracetsaurem Natrium in der Kälte erhält man einen blauen Niederschlag; beim Fällen in der Hitze ist der Niederschlag violett und krystallinisch (C., LE S., *Soc.* **65**, 259). — $AgC_8H_7O_4$. Gallertartiger Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird; 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 4,704 g Salz (PRECHT, *J.* **1878**, 707). — $AgC_8H_7O_4 + H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Wird bei 110° wasserfrei (C., LE S., *Soc.* **65**, 260). — $Mg(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallpulver (C., LE S.). — $Ca(C_8H_7O_4)_2$. *B.* Man neutralisiert die Dehydracetsäure mit Calciumhydroxyd und läßt die Lösung über Schwefelsäure verdunsten (G., *Z.* **1866**, 9). Dicke Säulen (G.); Rhomboeder (H., *J. pr.* [2] **77**, 392). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (H.). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + H_2O$. *B.* Beim Umkrystallisieren des Salzes $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$ (s. u.) aus heißem Wasser (C., LE S., *Soc.* **65**, 257). Verliert das Wasser bei 125° (C., LE S.). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Fällen einer kalten wäßr. Calciumchlorid-Lösung mit dehydracetsaurem Natrium (C., LE S., *Soc.* **65**, 257). Krystallpulver. Verliert das Wasser bei 125°. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle (C., LE S., *Soc.* **65**, 257; vgl. GEUTHER, *Z.* **1866**, 9). Verliert bei 110° 1 H_2O (C., *Soc.* **59**, 620), den Rest bei 140° (C., LE S., *Soc.* **65**, 257). — $Zn(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in siedendem Wasser; wird bei 140° wasserfrei (PRECHT, *J.* **1878**, 707; C., LE S.). — $Cd(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Weißes Krystallpulver; verliert das Wasser bei 130°; das getrocknete Salz ist hellgelb (C.,

Le S., *Soc.* 65, 258). — $Pb(C_8H_7O_4)_2$. Nadeln (H., *J. pr.* [2] 77, 392). — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Niederschlag (C., Le S., *Soc.* 65, 260). — $Mn(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag (C., Le S., *Soc.* 65, 259). — $Co(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Rosaroter krystallinischer Niederschlag; verliert das Wasser bei 140—145° (C., Le S., *Soc.* 65, 258).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Dehydracetsäure.

Verbindung $C_8H_{10}O_3$. *B.* Bei der Reduktion von Dehydracetsäure in alkoh. Lösung mit Zink und verd. Schwefelsäure (Schibbye, Dissert. [Würzburg 1882], S. 22; vgl. Oppenheim, Precht, *B.* 9, 1101; Perkin, *Soc.* 47, 289). — Krystalle (aus Wasser). F: 187° (O., P.; Sch.). Sublimierbar unter teilweiser Zersetzung (Sch.). In Wasser etwas leichter löslich als Dehydracetsäure, leicht löslich in Alkohol und Äther (Sch.). Gibt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid (O., P.; Sch.). — $Ba(C_8H_9O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei längerem Trocknen über konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 150°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (Sch.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_8$. *B.* Neben der Verbindung $C_{13}H_{14}O_4NI$ (Syst. No. 3051) bei der Einw. von Jod auf eine Lösung von Dehydracetsäure und Pyridin in Alkohol (Ortoleva, Vassallo, *G.* 34 I, 346). — Farblose Nadeln (aus Chloroform durch Benzol oder aus Eisessig). F: 214—215° (Zers.). Wird durch Kalilauge rotviolett gefärbt; durch heiße Kalilauge erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Aceton. Addiert Brom in Chloroform-Lösung unter Bildung einer bei 153—154° schmelzenden Verbindung.

Verbindung $C_8H_6O_2Cl_2$, „Dehydracetchlorid". Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in äther. Lösung bestimmt (Feist, *A.* 257, 285). Zur Konstitution vgl. F., *A.* 257, 258; *B.* 25, 335, 342; Collie, *Soc.* 77, 975. — *B.* Man trägt die berechnete Menge Phosphorpentachlorid in mit Phosphoroxychlorid zu einem Brei angerührte Dehydracetsäure ein, erwärmt gegen Ende der Reaktion und gießt das abgekühlte Gemisch auf Eis (F., *A.* 257, 283; vgl. Oppenheim, Precht, *B.* 9, 1100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°; nicht unzersetzt destillierbar; mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig (O., P.). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Dehydracetsäure über (O., P.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{22}O_4$ (s. u.) (F., *B.* 25, 339). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 74° unter HCl-Entwicklung in 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) über (F., *A.* 257, 270, 286). Mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung erhält man die Verbindungen $C_8H_{15}O_6N_2Cl$ und $C_8H_8O_3NCl$ (?) (s. u.) (F., *B.* 25, 336). Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (s. u.) (F., *A.* 257, 284).

Verbindung $C_{16}H_{22}O_4$. *B.* Bei der Reduktion von „Dehydracetchlorid" mit Natriumamalgam in schwach alkalischer alkoholischer Lösung (Feist, *B.* 25, 339). — Amorph. Zersetzt sich bei 202°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in Alkalien, unlöslich in Chloroform.

Verbindung $C_8H_{15}O_6N_2Cl$. *B.* Beim Aufbewahren von „Dehydracetchlorid" mit alkoh. Hydroxylaminlösung; man verdunstet die filtrierte Lösung und rührt den sirupförmigen Rückstand mit Wasser an (Feist, *B.* 25, 336). — Nadeln. F: 167° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in CS_2; leicht löslich in Sodalösung. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Geht beim Versetzen mit Salzsäure in die Verbindung $C_8H_8O_3NCl$ (?) (s. u.) über.

Verbindung $C_8H_8O_3NCl$(?). *B.* Findet sich neben einer bei 220° schmelzenden Verbindung in der Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung $C_8H_{15}O_6N_2Cl$ (s. o.) (Feist, *B.* 25, 336). Entsteht auch beim Versetzen der Verbindung $C_8H_{15}O_6N_2Cl$ mit verd. Salzsäure (F.). — Krystalle. F: 205° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in CS_2 und in heißem Alkohol, leicht löslich in Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelviolette Färbung.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_2N_2$. *B.* Aus „Dehydracetchlorid" und Phenylhydrazin bei gelindem Erwärmen (Feist, *A.* 257, 284). — Krystalle (aus viel Äther). F: 203° (Zers.). Unlöslich in Natronlauge und in Salpetersäure. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Verbindung $C_8H_9O_4N$ vom Schmelzpunkt 171—173°, „Dehydracetsäureoxim" von Perkin. *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren einer ziemlich konz. Lösung von dehydracetsaurem Kalium mit überschüssiger Hydroxylaminlösung; man säuert das Produkt mit verd. Schwefelsäure an und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (Perkin, Bernhart, *B.* 17, 1522; P., *Soc.* 51, 493; Odernheimer, *B.* 17, 2087). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 171—173° (P., B.; P.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwer in kaltem Petroläther (P.). Die alkoh. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv violettrot gefärbt (P., B.; P.). Silbernitrat erzeugt in alkoh. Lösung einen weißen Niederschlag; das Bariumsalz ist unlöslich in heißem Wasser und in Alkohol (O.).

Verbindung $C_8H_9O_4N$ vom Schmelzpunkt 149,5—150°, „Dehydracetsäureoxim" von Minunni. *B.* Eine Suspension von 5 g Dehydracetsäure und 5 g salzsaurem Hydroxylamin in 60 ccm Alkohol wird etwa einen Monat unter wiederholtem Durchschütteln sich selbst überlassen; man wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Alkohol und mit Wasser und krystallisiert aus siedendem Alkohol um (MINUNNI, *G.* 29 II, 458). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 149,5—150°, bei schnellerem Erhitzen 153—154°. Sehr wenig löslich in Chloroform, schwer in Aceton und Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, zersetzt sich in ätzalkalischer Lösung bald unter Braunfärbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure bleibt bei kurzem Erhitzen auf 100° unverändert, beim Erhitzen auf 120° tritt völlige Zersetzung ein. Läßt sich durch Essigsäureanhydrid in zwei isomere Anhydride $C_8H_7O_3N$ (s. u.) überführen. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 70° entsteht eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 190,5—192° (s. u.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin erhält man die Verbindung $C_8H_7O_3N$ vom Schmelzpunkt 150,5—151° (s. u.).

Verbindung $C_8H_9O_4N$ vom Schmelzpunkt 190,5—192°. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MINUNNI, *G.* 29 II, 463). — *B.* Beim Erwärmen des bei 149,5—150° schmelzenden „Dehydracetsäureoxims" (s. o.) mit Benzoylchlorid auf 70° (MINUNNI, *G.* 29 II, 462). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190,5—192°.

Verbindung $C_8H_7O_3N$ vom Schmelzpunkt 124—125°. *B.* Man erhitzt das bei 149,5—150° schmelzende „Dehydracetsäureoxim" mit Essigsäureanhydrid im Wasserbad, bis sich alles gelöst hat (MINUNNI, *G.* 29 II, 461). — Flache Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. In Alkohol weit leichter löslich als sein Isomeres.

Verbindung $C_8H_7O_3N$ vom Schmelzpunkt 150,5—151°. *B.* Aus dem bei 149,5° bis 150° schmelzenden „Dehydracetsäureoxim" bei 2-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Wasserbad oder bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (MINUNNI, *G.* 29 II, 460, 464). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150,5—151°.

Verbindung $C_8H_8O_3N_2$. *B.* Entsteht neben „Dehydracetsäureoxim" vom Schmelzpunkt 149,5—150° bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Dehydracetsäure in Alkohol; man destilliert aus der Mutterlauge den größten Teil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit viel Wasser, krystallisiert die ausgeschiedene Verbindung aus wäßr. Alkohol um und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure (MINUNNI, *G.* 29 II, 465). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O, das beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure völlig eliminiert wird. F: 167—168°, bei schnellerem Erhitzen 170—173°.

Verbindung $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4 \cdot CH_3$, „Dehydracetsäuremethyläther". Vielleicht Methyläther einer Enolform der Dehydracetsäure. *B.* Aus dem Silbersalz der Dehydracetsäure und Methyljodid (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 324; PERKIN, *Soc.* 51, 496). — Gelbe, vierseitige Prismen. F: 91° (O., PR.). Leicht löslich in Wasser (PE.). — Wird durch Kochen mit Wasser vollständig zu Dehydracetsäure und Methylalkohol hydrolysiert (SPROXTON, *Soc.* 89, 1190). Auch durch kalte Kalilauge erfolgt sofort Verseifung (PE.). Gibt mit Natriumäthylat in Äther eine rosafarbene Natriumverbindung $NaC_9H_9O_4$ (PE., *B.* 18, 220; *Soc.* 51, 497; vgl. SPR., *Soc.* 89, 1187). Bei gelindem Erwärmen mit Anilin in Methylalkohol entstehen geringe Mengen 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester(?) (Syst. No. 3366); dampft man nach dessen Ausfällung durch Wasser die mit Salzsäure angesäuerte Mutterlauge ein und läßt den Rückstand mit wäßr. Kalilauge stehen, so erhält man 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4) (Syst. No. 3181) (PE., *B.* 18, 682; *Soc.* 51, 498). — $NaC_9H_9O_4$. Rosafarben. Leicht löslich in Wasser (PE., *B.* 18, 220; *Soc.* 51, 497).

Verbindung $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4 \cdot C_2H_5$, „Dehydracetsäureäthyläther". Vielleicht Äthyläther einer Enolform der Dehydracetsäure. *B.* Aus dem Silbersalz der Dehydracetsäure und Äthyljodid (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100; COLLIE, LE SUEUR, *Soc.* 65, 261). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 91,6° (O., P.), 93—94° (C., LE S.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., LE S.). — Wird durch Kochen mit Wasser zu Dehydracetsäure und Äthylalkohol hydrolysiert (SPROXTON, *Soc.* 89, 1190). Diese Verseifung erfolgt auch durch kalte Kalilauge; beim Kochen mit 20—22%iger Bariumhydroxydlösung entstehen Malonsäure, Essigsäure, Kohlendioxyd, Aceton und Äthylalkohol (SCHIBBYE, Dissert. [Würzburg 1882], S. 13, 15). Beim Eindampfen der Lösung in methylalkoholischem Ammoniak entsteht das Monoimid der Dehydracetsäure (S. 564) (O., P.).

Verbindung $C_8H_9O_7P$, „Dehydracetsäurephosphat". Vielleicht Derivat einer Enolform der Dehydracetsäure $(C_8H_7O_3)H_2PO_4$. *B.* Scheidet sich aus, wenn man die Mutterlauge von der Darstellung des „Dehydracetchlorids" (S. 562) mit Soda annähernd neutralisiert und einige Zeit stehen läßt (FEIST, *B.* 25, 343, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Spaltet erst nach längerem Kochen mit konz. Natronlauge Phosphorsäure ab.

Funktionelle Derivate und Substitutionsprodukte der Dehydracetsäure.

4.6-Dioxo-5¹-imino-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Monoimid der Dehydracetsäure $C_8H_9O_3N$ = $CH_3\cdot C(:NH)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FEIST, *A.* 257, 264; PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* 44 [1911], 2830; SCH., PE.-KR., *B.* 45 [1912], 3231). — *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von Dehydracetsäure in höchst konzentriertem wäßrigem Ammoniak (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100; COLLIE, MYERS, *Soc.* 63, 128). Aus der Verbindung $O_2N\cdot C:C(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C—O—C\cdot CH_3$ oder $O_2N\cdot C:C(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot O$ / $OC—O—C\cdot CH:C\cdot CH_3$ (Syst. No. 2763) beim Lösen in starkem Ammoniak (FLEISCHMANN, *Soc.* 91, 255). — Kugelförmig vereinigte Krystallnadeln. F: 208,5° (O., P.), 196° bis 200° (korr.) (COLLIE, MYERS, *Soc.* 63, 128). Sublimierbar (O., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (O., P.). — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge den ganzen Stickstoff als NH_3 ab (C., M.; C., *Soc.* 77, 973). Wird durch Salzsäure und Schwefelsäure sofort unter Bildung von Dehydracetsäure zersetzt (C., M.).

4.6-Dioxo-5¹-phenylimino-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Monoanil der Dehydracetsäure $C_{14}H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit überschüssigem Anilin (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100). — Nadeln. F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasserdampf flüchtig. Wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure verseift.

4.6-Dioxo-5¹-p-tolylimino-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Mono-p-tolylimid der Dehydracetsäure $C_{15}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BENARY, *B.* 43 [1910], 1071; PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* 44 [1911], 3650. — *B.* Aus Dehydracetsäure und p-Toluidin in siedendem absolutem Alkohol (BÜLOW, FILCHNER, *B.* 41, 4165). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 154°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol und Äther (BÜ., F.). Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge; wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd unverändert abgeschieden (BÜ., F.). Wird beim Kochen mit 10%iger Natronlauge in p-Toluidin und Dehydracetsäure gespalten (BÜ., F.). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem absolutem Alkohol das Monophenylhydrazon der Dehydracetsäure (s. u.) (BÜ., F.).

4.6-Dioxo-5¹-hydrazono-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Monohydrazon der Dehydracetsäure $C_8H_{10}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Aufbewahren der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Dehydracetsäure mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (STOLLÉ, *B.* 38, 3030). — Nadeln (aus Alkohol + etwas Hydrazinhydrat). Färbt sich bei etwa 150° gelb, dann rot und schmilzt bei 208° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol und heißem Wasser. Löslich in verd. Säuren; die sauren Lösungen werden beim Erhitzen unter Bildung des Azins (S. 565) grün. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reduziert.

4.6-Dioxo-5¹-phenylhydrazono-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Monophenylhydrazon der Dehydracetsäure $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren einer Lösung von dehydracetsaurem Kalium mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und der berechneten Menge Kaliumcarbonat (PERKIN, BERNHART, *B.* 17, 1523). Man versetzt eine warme alkoholische Lösung von Dehydracetsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin (P., *Soc.* 51, 494). Beim Erwärmen der absolut-alkoholischen Lösung des Mono-p-tolylimids der Dehydracetsäure (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin im Wasserbad (BÜLOW, FILCHNER, *B.* 41, 4166). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 207° unter Zersetzung (P., BE.; P., *Soc.* 51, 495); F: 202° (BÜ., F.). Mäßig löslich in heißem Benzol, Alkohol oder Chloroform, schwer in Petroläther (P., *Soc.* 51, 495). Löslich in kalten Alkalien; wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 gefällt (BÜ., F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; auf Zusatz eines Oxydationsmittels schlägt die Farbe in Blau um (BÜ., F.). — Läßt sich in alkal. Lösung durch Natriumamalgam nicht reduzieren (P., *B.* 18, 219). Spaltet bei kurzem Kochen mit 10%iger Natronlauge Phenylhydrazin ab (BÜ., F.). Beim Erwärmen in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure oder von Acetylchlorid entsteht

die Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot C:CH\cdot C\cdot N(C_6H_5) \\ O\cdot CO\cdot C\cdot C(CH_3) \end{matrix} > N$ (Syst. No. 4547) (STOLLÉ, *B.* **38**, 3026, 3029; vgl. BENARY, *B.* **43** [1910], 1072).

4.6-Dioxo-5¹-methylphenylhydrazono-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Mono-methylphenylhydrazon der Dehydracetsäure $C_{15}H_{16}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C[:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Dehydracetsäure und 2 Tln. N-Methyl-N-phenyl-hydrazin auf 140° (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 392). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser.

4.6-Dioxo-5¹-benzalhydrazono-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Mono-benzalhydrazon der Dehydracetsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Schütteln einer salzsauren Lösung des Monohydrazons der Dehydracetsäure (S. 564) mit Benzaldehyd (STOLLÉ, *B.* **38**, 3031). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

4.6-Dioxo-5¹-formylhydrazono-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Mono-formylhydrazon der Dehydracetsäure $C_9H_{10}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CHO)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dehydracetsäure und Formhydrazid in siedendem Methylalkohol (BÜLOW, FILCHNER, *B.* **41**, 4167). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 154°. Löslich in siedendem Alkohol und siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge; wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 unverändert gefällt.

4.6-Dioxo-5¹-semicarbazono-2-methyl-5-äthyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Monosemicarbazon der Dehydracetsäure $C_9H_{11}O_4N_3$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Vermischen der Lösung von Dehydracetsäure in Eisessig mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung vom salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (BÜLOW, FILCHNER, *B.* **41**, 4168). — Nadeln (aus Wasser). F: 197—198°. Leicht löslich in siedendem Wasser und heißem Alkohol, kaum löslich oder unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Leicht löslich in kalten Alkalilaugen und Ammoniak; wird aus der alkal. Lösung durch Säuren unverändert gefällt.

Azin der Dehydracetsäure $C_{16}H_{16}O_6N_2$ = $\left[\begin{matrix} HC\cdot CO\cdot CH\cdot C(CH_3):N— \\ CH_3\cdot C—O—CO \end{matrix}\right]_2$, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Dehydracetsäure mit salzsaurem Hydrazin in Alkohol (STOLLÉ, *B.* **38**, 3031). Beim Erhitzen von Dehydracetsäure-monohydrazon mit verdünnten Säuren (ST., *B.* **38**, 3031). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Eisessig). F: 265°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Wasser und verdünnten Säuren.

Chlordehydracetsäure $C_8H_7O_4Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **9**, 1101). — Nadeln. F: 93°. Löslich in Alkohol.

Bromdehydracetsäure $C_8H_7O_4Br$. Zur Konstitution vgl. FEIST, *B.* **25**, 316; STAUDINGER, BECKER, *B.* **50** [1917], 1017. — *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform mit Brom auf 30—40° (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **9**, 1101), in Gegenwart von etwas Jod auf 50—60° (PERKIN, BERNHART, *B.* **17**, 1524; PE., *Soc.* **51**, 490). Neben Pentabromacetylaceton beim Übergießen von Dehydracetsäure oder Dehydracetcarbonsäure (Syst. No. 2621) mit überschüssigem Brom (v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273**, 202, 203). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 5 g Dehydracetsäure in 50 g Chloroform mit 35 g Brom 1 Stde. im Wasserbad auf 50—60°, läßt die Reaktionsflüssigkeit an der Luft verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Methylalkohol um (FEIST, *B.* **25**, 321). — Tafeln und Prismen (aus Methylalkohol). F: 137° (PE.). Sublimiert unter partieller Zersetzung (F.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther (PE.), unlöslich in Wasser (F.). — Wird von alkoh. Kali in der Kälte langsam in „Oxydehydracetsäure" $C_8H_8O_5$ (Syst. No. 2620) umgewandelt (PE., *Soc.* **51**, 491; F., *B.* **25**, 322). Durch Einw. von Natrium in absol. Alkohol, Ansäuern des Reaktionsprodukts und Wegkochen des Alkohols erhält man neben „Oxydehydracetsäure" 2.5-Diäthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4) (?) (Bd. X, S. 934) (F., *B.* **25**, 328).

4. **4.6.5[1]-Trioxo-2-äthyl-5-propyl-[1.4-pyran]-dihydrid, 4.6-Dioxo-2-äthyl-5-propionyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Dehydropropionylessigsäure** $C_{10}H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot HC\cdot CO\cdot CH \\ OC{-}O{-}C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von dehydropropionylessigcarbonsaurem Kalium (Syst. No. 2621) (v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273**, 202). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°.

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_9H_8O_4$.

1. *Anhydrid der 2.6-Dimethyl-heptadien-(2.5)-on-(4)-disäure* $C_9H_8O_4$ = $OC<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\cdot CO\\CH:C(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>O$ oder $HC:C(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3):CH$ und sein Diimid s. Bd. III, S. 830.

2. *Anhydrid der 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)* $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. X, S. 852) mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 778; TH., Privatmitteilung). — Nadeln (aus Petroläther). F: 152°. — Wird durch siedendes Wasser in 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) zurückverwandelt.

[Formel: OC–O–CO; C——CH; $(CH_3)_2C<$; CH–CO]

2. Trioxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_4$.

1. *4.3[1].5[1]-Trioxo-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-[1.4-pyran], 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyron* $C_{11}H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{-}O{-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. einer Benzol-Lösung von Phosgen auf die Kupferverbindung des Acetylacetons bei Zimmertemperatur (THOMAS, LEFÈVRE, *Bl.* [2] **50**, 193; PALAZZO, ONORATO, *C.* **1905** I, 1259; *G.* **35** II, 478), schneller im Druckrohr bei 60—70° (TH., L.). Bei Einw. von Acetylchlorid auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons in Chloroform bei Zimmertemperatur, neben Diacetylorcin (COLLIE, *Soc.* **85**, 971, 976). Bei etwa 2 Monate langem Aufbewahren von Dithio-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 852) mit einer Lösung von Phosgen in Benzol (VAILLANT, *Bl.* [3] **13**, 1094). Durch Kochen des 4.3[1].5[1]-Trioxo-6-methyl-3.5-diäthyl-2-methylen-[1.4-pyran]-dihydrids(?) (s. u.) mit Salzsäure (C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (P., O.), 124° (C.), 123—124° (V.). Sublimiert bei 100° (C.; vgl. TH., L.). Siedet unter Zersetzung oberhalb 300° (C.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, noch leichter in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Essigsäure (P., O.). Absorptionsspektrum: BALY, C., WATSON, *Soc.* **95**, 153. Nimmt im Sonnenlicht (TH., L.; V.) oder im Licht des Eisenbogens eine citronengelbe Farbe an, wird aber durch Schmelzen oder Auflösen in einem Lösungsmittel wieder farblos (C.; P., O.). Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz des Diacetylacetons (C.; vgl. P., O.; FEIST, *A.* **257**, 276). Liefert mit Ammoniak in alkoh. Lösung 4-Oxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-pyridin (Syst. No. 3240) (P., O.; vgl. TH., L.). Mit Hydroxylamin entsteht eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4640) (P., O.).

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C{-}O{-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot C{-}CO{-}C\cdot C\cdot CH_3 \\ N{-}O{-}N \end{matrix}$$

2. *4.3[1].5[1]-Trioxo-6-methyl-3.5-diäthyl-2-methylen-[1.4-pyran]-dihydrid(?), 4-Oxo-6-methyl-2-methylen-3.5-diacetyl-[1.4-pyran]-dihydrid(?)* bezw. *4-Oxy-3[1].5[1]-dioxo-6-methyl-3.5-diäthyl-2-methylen-[1.2-pyran](?), 4-Oxy-6-methyl-2-methylen-3.5-diacetyl-[1.2-pyran](?)* $C_{11}H_{12}O_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{-}O{-}C:CH_2 \end{matrix}$ (?) bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot C(OH):C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{-}O{-}C:CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Diacetylacetons und Acetylchlorid in Chloroform unterhalb —15° (COLLIE, *Soc.* **85**, 979). — F: 75°. Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Diacetylorcin, beim Kochen mit Salzsäure 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyron (s. o.).

3. Anhydrid der Keto-β-santorsäure $C_{12}H_{14}O_4$[1]. *B.* Aus Keto-β-santorsäure (Bd. X, S. 853) durch Erwärmen oder durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **5** II, 216; *G.* **29** II, 243). Durch Erhitzen von α-Santorsäure (Bd. IX, S. 995) auf 260—280° (F.). — Nadeln, deren Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Mischungen von Äther und Essigsäureanhydrid von 152° auf 186° steigt; wenig löslich in kaltem Benzol und Äther, leicht in Essigsäureanhydrid.

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. 1-α-Furyl-cyclohexantrion-(3.4.5) $C_{10}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

HC——CH
HC·O·C·HC<CH₂·CO / CH₂·CO>CO

4-Phenylhydrazon des 1-α-Furyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Benzolazo-[α-furyl]-dihydroresorcin) $C_{16}H_{14}O_3N_2 = OC_4H_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kupplung von [α-Furyl]-dihydroresorcin (S. 465) mit Benzoldiazoniumchlorid in Sodalösung (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 314). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_4$.

1. ***2.5.7-Trioxo-6.6.8.8-tetramethyl-[1.2-chromen]-tetrahydrid-(5.6.7.8), 5.7-Dioxo-6.6.8.8-tetramethyl-cumarin-tetrahydrid-(5.6.7.8)*** $C_{13}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von „Tetramethylphloroglucinaldehyd" (Bd. VII, S. 884) mit Essigsäureanhydrid (HERZIG, WENZEL, *M.* **26**, 1367). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 205—208°.

(CH₃)₂C—CO—C—CH=CH
OC—C(CH₃)₂—C—O—CO

2. ***4.6-Dioxo-2.3.7-trimethyl-7-acetyl-cumaron-tetrahydrid-(4.5.6.7)*** bezw. ***6-Oxy-4-oxo-2.3.7-trimethyl-7-acetyl-cumaron-dihydrid-(4.7)*** $C_{13}H_{14}O_4$, Formel I bezw. II, ***Usnetol, Usnidol*** s. Syst. No. 4864.

I. H₂C—CO—C———C·CH₃ / OC / CH₃>C<C—O—C·CH₃ / CO·CH₃

II. HC—CO—C———C·CH₃ / HO·C / CH₃>C<C—O—C·CH₃ / CO·CH₃

3. 4.6-Dioxo-2-cyclohexyl-5-hexahydrobenzoyl-[1.4-pyran]-dihydrid(?)

$C_{18}H_{24}O_4$ = C₆H₁₁·CO·HC·CO·CH / OC—O—C·C₆H₁₁ (?). *B.* Neben Hexahydrobenzoylessigsäure-methyl- oder -äthylester bei der Kondensation von Hexahydrobenzoesäure-methyl- oder -äthylester mit Essigsäure-methyl- oder -äthylester mit Hilfe von Natrium (WAHL, MEYER, *Bl.* [4] **3**, 959, 961, 963). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 90—91°.

5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_9H_4O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxo-chroman*** $C_9H_4O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{O—CO}$.

2.4-Dioxo-3-oximino-chroman, 3-Oximino-benzotetronsäure $C_9H_5O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C:N\cdot OH}{O—CO}$. *B.* Aus Benzotetronsäure (S. 488) in wäßr. Suspension durch Be-

[1]) Die von FRANCESCONI, Santonina e suoi derivati [Rom 1904], S. 151 für das Anhydrid der Keto-β-santorsäure aufgestellte Konstitution OC·CH₂·CH·C(CH₃)·CO / H₂C·CH₂·CH·C(CH₃)·CO>O ist durch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Untersuchungen von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110; CL., HA., *Soc.* **1930**, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* **13**, 1117; TSCHITSCHIBABIN, SCHTSCHUKINA, *B.* **63**, 2793; WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 387, 1796 über die Konstitution des Santonins unhaltbar geworden; dasselbe gilt für die Keto-β-santorsäure (Bd. X, S. 853) und die α-Santorsäure (Bd. IX, S. 995).

handeln mit Natriumnitritlösung (ANSCHÜTZ, A. 367, 210). — Goldgelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 149° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser, Äther und kaltem Chloroform, sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Natronlauge, Alkalicarbonat und wäßr. Ammoniak mit blauer Farbe, die bald in Gelb umschlägt. Eisenchlorid gibt mit der wäßr. Suspension oder alkoh. Lösung eine blaue Färbung. — $AgC_9H_4O_4N$. Smaragdgrüner, lichtbeständiger, pulvriger Niederschlag.

2. ***1.3.4-Trioxo-isochroman*** $C_9H_4O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CO\\ CO\cdot O\end{matrix}$.

1.3 - Dioxo - 4 - phenylhydrazono - isochroman (Benzolazohomophthalsäure-anhydrid) $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\\ CO\text{———————}O\end{matrix}$. *B.* Aus Homophthalsäureanhydrid und Benzoldiazoniumchlorid unter Zusatz von Kaliumacetat in Alkohol-Chloroform (DIECKMANN, MEISER, *B.* 41, 3259). — Rotgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 199°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter in Benzol und Essigester, ziemlich leicht in Chloroform. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Löst sich in alkoh. Kali unter Bildung des Kaliumsalzes der 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}N\cdot C_6H_5\\ C(CO_2H):N\end{matrix}$ (Syst. No. 3696); diese selbst erhält man beim Erwärmen von 1.3-Dioxo-4-phenylhydrazono-isochroman mit konz. Salzsäure. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\\ CO\text{———————}N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3237).

2. Trioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_4$.

1. ***3.4.5-Trioxo-2-phenyl-furantetrahydrid, α.β-Dioxo-γ-phenyl-butyrolacton*** $C_{10}H_6O_4 = \begin{matrix}OC\text{——}CO\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

3.5-Dioxo-4-oximino-2-phenyl-furantetrahydrid, β-Oxo-α-oximino-γ-phenyl-butyrolacton, α-Oximino-γ-phenyl-tetronsäure $C_{10}H_7O_4N = \begin{matrix}HO\cdot N:C\text{——}CO\\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus γ-Phenyl-tetronsäure (S. 492) und Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung; es wird mit Salzsäure zerlegt (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* 368, 67). — Hellgelbe Blättchen. F: 92—93° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich sehr leicht, schon beim Erwärmen der wäßr. Lösung.

2. ***2.7.8-Trioxo-4-methyl-[1.2-chromen]-dihydrid-(7.8), 7.8-Dioxo-4-methyl-cumarin-dihydrid-(7.8)*** $C_{10}H_6O_4$, Formel I.

I. [Strukturformel: O: / O, C(CH₃)=CH, CO, O] II. [Strukturformel: O:, C(CH₃)=CH, CO, O, HO₃S·NH·N] III. [Strukturformel: HO, C(CH₃)=CH, CO, O, HO₃S·N:N]

8-Sulfohydrazon des 7.8-Dioxo-4-methyl-cumarin-dihydrids-(7.8) bezw. 7-Oxy-4-methyl-cumarin-diazosulfonsäure-(8), 4-Methyl-umbelliferon-diazosulfonsäure-(8) $C_{10}H_8O_6N_2S$, Formel II bezw. III. Nur in Form des Kaliumsalzes bekannt. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man 8-Amino-4-methyl-umbelliferon (Syst. No. 2644) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit diazotiert und das entstandene Diazoanhydrid (Syst. No. 2657) mit Kaliumsulfit umsetzt (v. PECHMANN, OBERMILLER, *B.* 34, 668, 670). — $KC_{10}H_7O_6N_2S + 2(?)H_2O$. Rote, mikroskopische Nädelchen.

8-Diazid des 7.8-Dioxo-4-methyl-cumarin-dihydrids-(7.8) $C_{10}H_6O_3N_2$ der nebenstehenden Formel s. 8-Diazo-4-methyl-umbelliferon, Syst. No. 2657.

[Strukturformel: O:, C(CH₃)=CH, CO, O, N₂]

3. Trioxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_4$.

1. ***4.5.6-Trioxo-2-phenyl-pyrantetrahydrid*** $C_{11}H_8O_4 = \begin{matrix}OC\cdot CO\cdot CH_2\\ OC\text{—}O\text{—}CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

4.6-Dioxo-5-phenylhydrazono-2-[4-nitro-phenyl]-pyrantetrahydrid $C_{17}H_{13}O_6N_3 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO\cdot CH_2\\ OC\text{—}O\text{—}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von δ-Oxy-β-oxo-

α-phenylhydrazono-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure-äthylester (Bd. XV, S. 393) oder von δ-Oxy-β-methylimino-α-phenylhydrazono-δ-[4-nitro-phenyl]-n-valeriansäure-äthylester (Bd. XV, S. 393) mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (PRAGER, *B.* 35, 1864). — Orangefarbene Krystalle. Bräunt sich gegen 215°, schäumt bei 218° (korr.) unter Schwärzung auf. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln; löslich in Natronlauge beim Erwärmen.

2. ***2.4.6-Trioxo-3-phenyl-pyrantetrahydrid*** $C_{11}H_8O_4$ = $H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$ / OC—O—CO.

4-Oxo-2.6-dithion-3-phenyl-thiopyrantetrahydrid bezw. 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3-phenyl-thiopyran, 2.6-Dimercapto-4-oxo-3-phenyl-penthiophen, 2.6-Dimercapto-3-phenyl-1-thio-pyron $C_{11}H_8OS_3$ = $H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$ / SC—S—CS bezw. $HC \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$ / HS·C—S—C·SH. *B.* Aus Methylbenzylketon durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge und folgendes Ansäuern (APITZSCH, *B.* 38, 2897). — Nädelchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 135°. Leicht löslich in Essigester und Chloroform.

3. ***1-Methyl-3-furfuryliden-cyclopentantrion-(2.4.5)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln von 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) mit Furfurol und 4%iger Natronlauge (DIELS, BÖCKING, *B.* 42, 1581). — Rotgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 199° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in der Wärme in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, sehr wenig löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Verhalten gegen Ozon: DIELS, BÖCKING, *B.* 42, 1578.

HC—CH / HC·O·C·CH:C<(CO·CH·CH₃)(CO·CO)

4. ***2.4.3¹-Trioxo-3-äthyl-chroman, 2.4-Dioxo-3-acetyl-chroman, 3-Acetyl-benzotetronsäure*** $C_{11}H_8O_4$ = C_6H_4<(CO·CH·CO·CH₃)(O—CO) bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Acetyl-salicylsäure-chlorid (Bd. X, S. 86) und Natriumacetessigester in Äther bei mehrstündigem Erwärmen; man zersetzt es durch Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 102746; *C.* 1899 II, 408; ANSCHÜTZ, *A.* 367, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (A. G. f. A.), 134° (AN.). Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (AN.). — $NH_4C_{11}H_7O_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser (AN.). — $NaC_{11}H_7O_4$. Niederschlag (aus Alkohol) (AN.). — $AgC_{11}H_7O_4$. Weißer, lichtempfindlicher Niederschlag (AN.).

6.8-Dibrom-2.4-dioxo-3-acetyl-chroman, 6.8-Dibrom-3-acetyl-benzotetronsäure $C_{11}H_6O_4Br_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorid (Bd. X, S. 111) und Natriumacetessigester (ANSCHÜTZ, LÖWENBERG, *A.* 368, 32). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 209—210°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer in Wasser, Alkohol und Ligroin. — $NH_4C_{11}H_5O_4Br_2$.

Br, CO, CH·CO·CH₃, O, CO, Br

6.8-Dijod-2.4-dioxo-3-acetyl-chroman, 6.8-Dijod-3-acetyl-benzotetronsäure $C_{11}H_6O_4I_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3.5-Dijod-salicylsäure-chlorid (Bd. X, S. 114) und Natriumacetessigester in Petroläther (ANSCHÜTZ, SCHMITZ, *A.* 368, 40). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 240° bis 245° unter Jodabscheidung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, Essigester, Xylol und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Kalilauge unter Bildung von 3.5-Dijod-salicylsäure aufgespalten. Das Silbersalz liefert mit Äthyljodid 6.8-Dijod-3-acetyl-benzotetronsäure-äthyläther (Syst. No. 2533). — $NH_4C_{11}H_5O_4I_2$. Schwer löslich in Wasser. — $NaC_{11}H_5O_4I_2$. Krystalle (aus Wasser). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $AgC_{11}H_5O_4I_2$. Weißer, äußerst lichtempfindlicher Niederschlag.

I, CO, CH·CO·CH₃, O, CO, I

4. Trioxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***2.4.6-Trioxo-3-methyl-5-phenyl-pyrantetrahydrid*** $C_{12}H_{10}O_4$ = $C_6H_5 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3$ / OC—O—CO.

4-Oxo-2.6-dithion-3-methyl-5-phenyl-thiopyrantetrahydrid bezw. 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3-methyl-5-phenyl-thiopyran, 2.6-Dimercapto-4-oxo-3-methyl-5-phenyl-penthiophen, 2.6-Dimercapto-3-methyl-5-phenyl-1-thio-pyron $C_{12}H_{10}OS_3$ =

$C_6H_5\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3$ / $SC—S—CS$ bezw. $C_6H_5\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CH_3$ / $HS\cdot C—S—C\cdot SH$. *B.* Aus Äthylbenzylketon durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali und folgendes Ansäuern (APITZSCH, *B.* **38**, 2898). — Rote Kryställchen (aus Aceton + Petroläther). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Petroläther und Ligroin.

2. ***2.5-Dioxo-3-phenacyl-furantetrahydrid, Phenacylbernsteinsäureanhydrid*** $C_{12}H_{10}O_4$ = $H_2C—CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Beim Erhitzen von Phenacylbernsteinsäure (Bd. X, S. 868) auf 160—170° unter 20 mm Druck (STAUDINGER, *C.* **1908** II, 944; VORLÄNDER, ST., *A.* **345**, 224; vgl. EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 313). — Nadeln (aus Chloroform oder heißem Benzol). F: 147—148° (E.), 146° (ST.), 145—146° (V., ST.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Chloroform und heißem Benzol (ST.; V., ST.). — Löst sich in heißem Wasser zu Phenacylbernsteinsäure, in heißem Alkohol wahrscheinlich zu Phenacylbernsteinsäure-monoäthylester (V., ST.).

3. ***4.5.3¹-Trioxo-3-äthyl-2-phenyl-furantetrahydrid, 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-acetyl-furantetrahydrid, α-Oxo-γ-phenyl-β-acetyl-butyrolacton*** $C_{12}H_{10}O_4$ = $OC—CH\cdot CO\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Aufbewahren von Acetonoxalester und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1239). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 170—171°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; leicht löslich in Soda und Ammoniak. Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — Das Silbersalz ist weiß, ziemlich leicht löslich in Wasser, die Lösung scheidet beim Erhitzen Silber ab.

Monoanil $C_{18}H_{15}O_3N = C_{12}H_{10}O_3{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxo-γ-phenyl-β-acetyl-butyrolacton und Anilin in heißer alkoh. Lösung (R., *Soc.* **89**, 1241). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 230° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Alkohol; unlöslich in Sodalösung. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in die Komponenten.

Mono-o-tolylimid $C_{19}H_{17}O_3N = C_{12}H_{10}O_3{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der des Monoanils (s. o.) (R., *Soc.* **89**, 1241). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Mono-phenylhydrazon $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_{12}H_{10}O_3{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxo-γ-phenyl-β-acetyl-butyrolacton und Phenylhydrazin (R., *Soc.* **89**, 1237, 1242). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in Sodalösung und Ammoniak. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

α-Oxo-γ-[3-nitro-phenyl]-β-acetyl-butyrolacton $C_{12}H_9O_6N$ = $OC—CH\cdot CO\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Acetonoxalester und 3-Nitro-benzaldehyd beim Sättigen der eiskalten Lösung in Benzol mit Chlorwasserstoff (R., *Soc.* **89**, 1240). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Monoanil $C_{18}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_9O_3{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxo-γ-[3-nitro-phenyl]-β-acetyl-butyrolacton und Anilin in heißem Alkohol (R., *Soc.* **89**, 1242). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Wird bei etwa 225° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Schwer löslich in Alkohol und siedendem Eisessig.

Mono-α-naphthylimid $C_{22}H_{16}O_5N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_9O_3{:}N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem Monoanil (s. o.) (R., *Soc.* **89**, 1242). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

α-Oxo-γ-[4-nitro-phenyl]-β-acetyl-butyrolacton $C_{12}H_9O_6N$ = $OC—CH\cdot CO\cdot CH_3$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog α-Oxo-γ-[3-nitro-phenyl]-β-acetyl-butyrolacton (s. o.) (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1241). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 177° zu einer braunen Flüssigkeit.

4. ***2.4.3¹-Trioxo-6-methyl-3-äthyl-chroman, 2.4-Dioxo-6-methyl-3-acetyl-chroman, 6-Methyl-3-acetyl-benzotetronsäure*** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetyl-p-kresotinsäure-chlorid (Bd. X, S. 230) und Natriumacetessigester (ANSCHÜTZ, SIEBEN, *A.* **367**, 250). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol).

$CH_3\cdot C_6H_3<^{CO\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3}_{O\cdot CO}$

F: 144—145°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Liefert mit Alkalilauge p-Kresotinsäure. — $NaC_{12}H_9O_4$. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_9O_4$. Gelbliches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

5. ***2.4.3¹-Trioxo-7-methyl-3-äthyl-chroman, 2.4-Dioxo-7-methyl-3-acetyl-chroman, 7-Methyl-3-acetyl-benzotetronsäure*** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetyl-m-kresotinsäure-chlorid (Bd. X, S. 236) und Natriumacetessigester (ANSCHÜTZ, WAGNER, *A.* **367**, 234). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert mit Kalilauge m-Kresotinsäure. Das Silbersalz gibt mit Methyljodid 7-Methyl-3-acetyl-benzotetronsäure-methyläther (Syst. No. 2533). — $NH_4C_{12}H_9O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. — $NaC_{12}H_9O_4$. Krystalle (aus Alkohol). — $AgC_{12}H_9O_4$. Lichtempfindliches Pulver.

$CH_3\cdot C_6H_3<^{CO-CH\cdot CO\cdot CH_3}_{O-CO}$

6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

Phthalylacetylaceton $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{C[:C(CO\cdot CH_3)_2]}>O$ (?)[1]. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumacetylaceton auf 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid in Äther, neben α.γ-Diketo-β-acetyl-hydrinden und anderen Produkten (BÜLOW, DESENISS, *B.* **37**, 4380, 4382). — Farblose Nadeln oder rhombenförmige Blättchen (aus Eisessig). F: 129°; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (B., DES., *B.* **37**, 4380). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht [ms-Benzyl-acetylaceton]-o-carbonsäure (Bd. X, S. 822) (B., DES., *B.* **40**, 188). Durch längeres Kochen mit Wasser werden Phthalsäure und Acetylaceton erhalten; dieselben Verbindungen bilden sich bei Einw. von 10%iger Natronlauge, beim Kochen mit Bariumhydroxydlösung oder beim Erwärmen mit Natriumcarbonat- oder Natriumdicarbonatlösung (B., DES., *B.* **39**, 2275, 2277, 2278, 2279). Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die absolut-alkoholische Suspension entstehen Acetylaceton, Phthalsäurediamid und Phthalimid (B., DES., *B.* **39**, 2275, 2277). Phthalylacetylaceton liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung Phthalylacetylaceton-monoxim (s. u.) (B., DES., *B.* **39**, 2276, 2281). Beim Aufbewahren der absolut-alkoholischen Suspension mit 50%iger Hydrazinhydratlösung scheidet sich N.N'-Phthalyl-hydrazin $C_6H_4<^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}$ (Syst. No. 3591) ab (B., DES., *B.* **39**, 2276, 2280). Kocht man Phthalylacetylaceton kurze Zeit mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung, so bildet sich die Verbindung $C_9H_7O_3N_3$ (s. u.) (B., DES., *B.* **39**, 2280). Einw. von konz. Schwefelsäure führt zu 3-Acetonyliden-phthalid (S. 512) (B., DES., *B.* **39**, 2276, 2279). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Eisessig-Lösung von Phthalylacetylaceton und Pyrogallol erhält man 7.8-Dioxy-2.4-dimethyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-benzopyryliumchlorid $[C_{19}H_{15}O_6]Cl + 1^1/_2H_2O$ (s. im Artikel 7.8 Dioxy-2.4-dimethyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-benzopyranol; Syst. No. 2626) (B., DES., *B.* **39**, 3665, 3666; vgl. DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 296). In dem durch Erhitzen mit 30%iger Methylaminlösung im Druckrohr auf ca. 100° erhaltenen Reaktionsprodukt läßt sich N-Methylphthalimid nachweisen (B., DES., *B.* **39**, 2278). Bei der Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig entsteht N-[4-Nitro-anilino]-phthalimid (Syst. No. 3219) (B., DES., *B.* **39**, 2276, 2281).

Verbindung $C_9H_7O_3N_3$. *B.* Aus Phthalylacetylaceton, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol (B., DES., *B.* **39**, 2280). — Krystalle (aus Alkohol). F: 249°. Löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser. Kann aus der Lösung in kalter verdünnter Natronlauge durch Säuren gefällt werden.

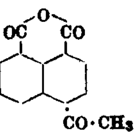
Über eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung $C_9H_7O_3N_3$, die aus Phthalsäureanhydrid mit salzsaurem Semicarbazid bei 160° erhalten wurde, vgl. S. 480.

Monoxim $C_{13}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2[:C(CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]$ (?). *B.* Aus Phthalylacetylaceton, salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (B., DES., *B.* **39**, 2276, 2281). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und verd. Laugen, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

---

[1]) Vgl. hierzu folgende nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen: SCHREIBER, *A.* **389**, 125; v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1106; SCHREIBER, HOPFER, *B.* **53**, 898.

7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.



1. [4-Acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)]-anhydrid, [4-Acetyl-naphthalsäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5-Acetyl-acenaphthen (Bd. VII, S. 444) mit Natriumdichromat in Eisessig bei höchstens 85° und darauffolgendes Erhitzen im Ölbade auf 140° (GRAEBE, HAAS, *A.* **327**, 94). — Krystalle (aus Chloroform). F: 189°.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_4$.

1. ***2.4.3[1]-Trioxo-3-äthyl-6.7-benzo-chroman, 2.4-Dioxo-3-acetyl-6.7-benzo-chroman*** („α-Acetyl-2.3-naphthotetronsäure") $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (Bd. X, S. 336) mit Natriumacetessigester in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 261). — Goldgelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 239°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Aceton, sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 3-Oxy-naphthoesäure-(2). — $NaC_{15}H_9O_4$. Farblose Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. — $Cu(C_{15}H_9O_4)_2$. Grüner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol. — $AgC_{15}H_9O_4$. Gelbe lichtempfindliche Nädelchen (aus Alkohol).

2. ***2.4.3[1]-Trioxo-3-äthyl-7.8-benzo-chroman, 2.4-Dioxo-3-acetyl-7.8-benzo-chroman*** („α-Acetyl-2.1-naphthotetronsäure") $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (Bd. X, S. 332) mit Natriumacetessigester in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **366**, 46). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 180°. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 1-Oxy-naphthoesäure-(2). Das Silbersalz liefert mit Äthyljodid 4-Äthoxy-3-acetyl-7.8-benzo-cumarin (Syst. No. 2536). — $KC_{15}H_9O_4$. Krystalle (aus Alkohol). — $Cu(C_{15}H_9O_4)_2$. Grüne Flocken. — $AgC_{15}H_9O_4$. Farblose, lichtempfindliche Krystalle. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_{15}H_8O_4$.

1. ***[3-Benzoyl-phthalsäure]-anhydrid*** $C_{15}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der 3-Benzoyl-phthalsäure auf 145—150° (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 231). — F: 183°.

2. ***[Benzophenon-dicarbonsäure(2.4')]-anhydrid*** $C_{15}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtiger Destillation der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') im Kohlensäurestrom (LIMPRICHT, *A.* **309**, 103). — Nadeln (aus Äther). F: 184°. Leicht löslich in Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') zurückgebildet.

Anhydrid der Benzophenon-dicarbonhydroxamsäure-(2.4')(?) $C_{15}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')-dichlorid in eine wäßrige, durch Soda stark alkalisch gemachte Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (LIMPRICHT, *A.* **309**, 108). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 213°.

2. Anhydrid der Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{10}O_4$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CO}{CO\cdot O\cdot CO}>C_6H_4$ oder $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O\cdot CO}>C_6H_4$. Eine von EPHRAIM, *B.* **24**, 2823, 2824 und GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2652, 2653 unter diesen Konstitutionsformeln beschriebene Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ ist als Dihydrodiphthalyl $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH}>O\ O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH}>C_6H_4$ (Syst. No. 2768) erkannt worden.

3. Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_4$.

1. ***2.4.6-Trioxo-3.5-diphenyl-pyrantetrahydrid*** $C_{17}H_{12}O_4$ = $C_6H_5 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$ / OC—O—CO (Ring).

4-Oxo-2.6-dithion-3.5-diphenyl-thiopyrantetrahydrid bezw. **2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3.5-diphenyl-thiopyran, 2.6-Dimercapto-4-oxo-3.5-diphenyl-penthiophen, 2.6-Dimercapto-3.5-diphenyl-1-thio-pyron** $C_{17}H_{12}OS_3$ = $C_6H_5 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$ / SC—S—CS bezw. $C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$ / $HS \cdot C$—S—$C \cdot SH$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. APITZSCH, *B.* **38**, 2888. — *B.* Durch Kochen von Dibenzylketon mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali und folgendes Ansäuern (A., *B.* **37**, 1603). — Rubinrote rhombische Prismen mit 1 Mol. $CHCl_3$ (aus Chloroform) (SCHRÖDER, *B.* **37**, 1604). Krystallisiert auch mit je 1 Mol. Äther, Benzol oder Essigester (A., *B.* **37**, 1604). F: 165° (A., *B.* **37**, 1604; **38**, 2890). — Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser, Äther, Petroläther und Ligroin; löslich in kalten Alkalien mit blaßgelber Farbe (A., *B.* **37**, 1604). — Geht bei Belichtung in indifferenten Lösungsmitteln bei Zutritt von Luft in die Verbindung $C_{51}H_{32}O_3S_9$(?) (s. u.) über (A., BAUER, *B.* **41**, 4039, 4041; vgl. A., *B.* **37**, 1608; A., KELBER, *B.* **42**, 2940). Dieselbe Verbindung entsteht beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Eisessiglösung (A., B.). Behandelt man dagegen das Natriumsalz in wäßr. Lösung mit Wasserstoffperoxyd, so erhält man das Dinatriumsalz der 3.5-Diphenyl-1-thio-pyron-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 2632) (A., B.). Durch kurzes Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung entsteht 4-Oxo-3.5-diphenyl-thiopyrantetrahydrid (S. 370) (A., *B.* **37**, 1609; **38**, 2892). Durch Einw. von Äthylbromid und Natriumäthylatlösung erhält man 2.6-Bis-äthylmercapto-4-oxo-3.5-diphenyl-thiopyran (Syst. No. 2537) (A., *B.* **37**, 1606; **38**, 2891). Mit Phenylisocyanat in Benzol entsteht 2.6-Bis-anilinoformylmercapto-4-oxo-3.5-diphenyl-thiopyran (Syst. No. 2537) (A., B.). — Salze: A., *B.* **37**, 1605; vgl. A., *B.* **38**, 2890. $(NH_4)_2C_{17}H_{10}OS_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verliert sehr leicht Ammoniak. — $Na_2C_{17}H_{10}OS_3 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2C_{17}H_{10}OS_3 + 12H_2O$. Bernsteingelbe Krystalle, die an der Luft schnell verwittern. — $BaC_{17}H_{10}OS_3 + 12H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus wäßriger oder wäßrig-alkoholischer, mit Äther versetzter Lösung). Rhombisch (SCHRÖDER, *B.* **37**, 1606).

Verbindung $C_{51}H_{32}O_3S_9$(?). Zur Konstitution vgl. APITZSCH, KELBER, *B.* **42**, 2940. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (A., BAUER, *B.* **41**, 4041). — *B.* Aus 4-Oxo-2.6-dithion-3.5-diphenyl-thiopyrantetrahydrid durch Belichtung in indifferenten Lösungsmitteln bei Luftzutritt oder durch Behandeln der Eisessiglösung mit Oxydationsmitteln (A., B.; vgl. A., *B.* **37**, 1608). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther) vom Schmelzpunkt 284°; farblose Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. $CHCl_3$ (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 278°; Krystalle mit Krystalleisessig oder Krystallbromoform (aus Eisessig bezw. Bromoform); leicht löslich in Chloroform und Bromoform, schwerer in Benzol, Eisessig und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther (A., B.). — Wird durch Alkali, Natriumthiosulfat oder Jodwasserstoff wieder in 4-Oxo-2.6-dithion-3.5-diphenyl-thiopyrantetrahydrid übergeführt (A., B.).

2. ***4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid, α-Oxo-γ-phenyl-β-benzoyl-butyrolacton*** $C_{17}H_{12}O_4$ = OC——$CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man leitet in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. geschmolzenem Benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. X, S. 815) und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd unter Kühlung Chlorwasserstoff ein und läßt einige Stunden stehen (KNOEVENAGEL, H. SCHMIDT, *A.* **281**, 48). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (Zers.) (K., SCH.); sintert bei 212° und schmilzt bei 215° unter Zersetzung (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1243). Unlöslich in Wasser und Ligroin (K., SCH.), sehr schwer löslich in Alkohol (R.), leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform (K., SCH.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 220—230° in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Benzalacetophenon (K., SCH.). Gibt beim Erwärmen mit Desoxybenzoin in Gegenwart von Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbad Benzal-acetophenon-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 842) und eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 152—154°, die durch Ansäuern gewonnen wurde (K., SCH.).

Monoanil $C_{23}H_{17}O_3N = C_{17}H_{12}O_3{:}N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid und Anilin in siedender alkoholischer Lösung (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1243). — Gelbe prismatische Platten. F: 171—172° (Zers.). Unlöslich in Sodalösung.

Mono-o-tolylimid $C_{24}H_{19}O_3N = C_{17}H_{12}O_3{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid und o-Toluidin in siedendem Alkohol (R., *Soc.* **89**, 1243). — Gelbe Prismen. F: 125—126°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

4. Trioxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-3-acetyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β.γ-diphenyl-β-acetyl-butyrolacton*** $C_{18}H_{14}O_4 = \begin{array}{l} OC\text{——}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. Möglicherweise besitzt die S. 528 behandelte, aus α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton mit Essigsäureanhydrid erhaltene Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135.

α-Oxo-γ-phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-β-acetyl-butyrolacton $C_{18}H_{13}O_6N = \begin{array}{l} OC\text{——}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. Möglicherweise besitzt die S. 528 behandelte, aus α-Oxo-γ-phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-butyrolacton mit Essigsäureanhydrid erhaltene Verbindung $C_{18}H_{13}O_6N$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135.

2. ***α-Benzoyl-α-[phthalidyl-(3)]-aceton (?), Phthalidylbenzoylaceton (?)*** $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4 \langle \begin{array}{c} CO \\ CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5] \end{array} \rangle O$ (?)[1]. *B.* Durch kurzes Kochen von Phthalylbenzoylaceton (S. 576) mit Zinkstaub und Eisessig (BÜLOW, KOCH, *B.* **37**, 586; vgl. SCHEIBER, *A.* **389** [1912], 146 Anm.). — Nädelchen (aus siedendem Eisessig). F: 134—134,5° (SCH.). Kaum löslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig (B., K.). Unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung (B., K.). — Durch Kochen mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessiglösung am Rückflußkühler entsteht 1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-5-phenyl-4-[phthalidyl-(3)]-pyrazol $C_6H_4 \langle \begin{array}{c} CH \\ CO \end{array} \rangle O \quad \begin{array}{l} \text{——}C{:}C(C_6H_5) \\ CH_3\cdot C\text{====}N \end{array} \rangle N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 4554) (B., K.).

5. Trioxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_4$.

1. ***2.5-Dioxo-3-[γ-oxo-α.γ-diphenyl-propyl]-furantetrahydrid, [γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure]-anhydrid*** $C_{19}H_{16}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure (Bd. X, S. 886) mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbad (STOBBE, *A.* **314**, 129). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 119—121,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr wenig in warmem Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. — Beim Kochen mit Wasser wird γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure zurückgebildet.

2. ***4.5-Dioxo-3-phenyl-2-benzyl-3-acetyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-β-acetyl-butyrolacton*** $C_{19}H_{16}O_4 = \begin{array}{l} OC\text{——}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$. Möglicherweise besitzt die S. 530 behandelte, aus α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton mit Essigsäureanhydrid erhaltene Verbindung $C_{19}H_{16}O_4$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135.

6. 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-3-acetyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-β-acetyl-butyrolacton

$C_{21}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} OC\text{——}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$. Möglicherweise besitzen die S. 531, 532 behandelten, aus α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Verbindungen $C_{21}H_{20}O_4$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135.

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHEIBER, *A.* **389**, 130.

9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Pyrensäureanhydrid $C_{15}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pyrensäure durch Erhitzen auf 120° oder Kochen mit Eisessig (BAMBERGER, PHILIP, *A.* **240**, 174). — Goldgelbe Prismen; löst sich in Alkalien unter Rückverwandlung in Pyrensäure.

OC—O—CO

HC:CH·CO

2. Trioxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_4$.

1. *4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-[1.4-pyran]-dihydrid, Dehydrobenzoylessigsäure* $C_{18}H_{12}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FEIST, *B.* **23**, 3727. — *B.* Bei kurzem Kochen von Benzoylessigester, neben Alkohol, Essigsäure und Acetophenon (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 64; PERKIN, *Soc.* **47**, 278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172° (B., PER.; PER.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin (PER.). Leicht löslich mit gelber Farbe in Ammoniak, Sodalösung und Natronlauge (PER.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Violett übergeh* (B., PER.; PER.). Die heiße alkoh. Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid tief orangerot gefärbt (PER.). Das Ammoniumsalz gibt mit Ferrichlorid einen scharlachroten, mit Ferrosulfat einen schwarzvioletten Niederschlag (B., PER.; PER.). — Dehydrobenzoylessigsäure liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung neben Zersetzungsprodukten die Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4$ (s. u.) und $C_{18}H_{12}O_3$ (S. 576) (PER.; vgl. F.). Entfärbt in Schwefelkohlenstoff Brom nicht in der Kälte und nur sehr langsam beim Kochen unter Entwicklung von Bromwasserstoff (PER.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 230—260° entsteht 2.6-Diphenyl-pyron-(4) (S. 387) (F.). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf ein Gemisch von Dehydrobenzoylessigsäure und Phosphoroxychlorid erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{11}O_3Cl$ (S. 576) (PER.; vgl. F.). Beim Erhitzen mit überschüssigem konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 160° entsteht 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin (Syst. No. 3240) (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, Ж. **43** [1911], 1194; *B.* **44** [1911], 2827; vgl. F.). Nach v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 791; *J. pr.* [2] **51**, 61 entsteht beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dehydrobenzoylessigsäure mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in wenig Alkohol im Druckrohr auf 120° 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568); vgl. dagegen SCHÖTTLE, Ж. **47** [1915], 672; *C.* **1916** I, 930. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf Dehydrobenzoylessigsäure erhält man in der Kälte Benzoylessigsäure, beim Kochen deren Spaltprodukte: Acetophenon, Benzoesäure, Essigsäure und Kohlendioxyd (B., PER.; PER.). Beim Erhitzen mit Natronkalk entweicht Acetophenon (PER.). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid in etwas Äther das Äthylderivat $C_{20}H_{16}O_4$ (S. 576) (PER.). — $AgC_{18}H_{11}O_4$. Flockiger Niederschlag (B., PER.; PER.).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Dehydrobenzoylessigsäure.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$, vielleicht $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot HC\cdot CO\cdot CH$ / $OC—O—C\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot HC\cdot CH(OH)\cdot CH$ / $OC——O——C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. FEIST, *B.* **23**, 3729. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben der Verbindung $C_{18}H_{12}O_3$ (S. 576) und anderen Produkten beim Behandeln von Dehydrobenzoylessigsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam; man verdunstet die Mutterlaugen von der Darstellung der Verbindung $C_{18}H_{12}O_3$ zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Alkohol und versetzt die Lösung bis zur Trübung mit Benzin (Kp: 70—80°) (PERKIN, *Soc.* **47**, 287, 289). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzin). Schmilzt unter Abgabe von Kohlendioxyd bei 145—150°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Schwefelkohlenstoff und Benzin (P.). — Entfärbt in Schwefelkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur Brom nicht (P.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{20}H_{14}O_4$ (s. u.) (P.).

Verbindung $C_{20}H_{14}O_4$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **47**, 290). — Gelbe Nadeln (aus 80%iger Essigsäure). F: 145° bis 150°. — Entwickelt bei der Destillation Kohlendioxyd und Essigsäureanhydrid. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und in heißem Alkohol, wenig in Äther und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Benzin. Leicht löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung, besonders beim Erwärmen, löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine scharlachrote Färbung. Wird durch alkoh. Kali leicht verseift.

Verbindung $C_{18}H_{12}O_3$, vielleicht $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH \\ OC-O-C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C:CH\cdot CH \\ OC-O-C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. FEIST, *B.* **23**, 3729. — *B.* Entsteht in kleiner Menge neben der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (S. 575) beim Behandeln einer alkal. Lösung von Dehydrobenzoylessigsäure mit Natriumamalgam; man fällt die Lösung mit Schwefelsäure und krystalisiert den Niederschlag aus Benzol + Benzin (Kp: 70—80°) um (PERKIN, *Soc.* **47**, 287). — Farblose Tafeln. F: 112°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Benzin (P.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv orangeroter Farbe; löst sich langsam in kaltem Ammoniak und Natronlauge, rascher in der Wärme (P.). Die Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt Brom nicht (P.).

Verbindung $C_{18}H_{11}O_3Cl$, vielleicht $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CCl:C\cdot CO\cdot CH \\ OC-O-C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C:CCl\cdot CH \\ OC-O-C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. FEIST, *B.* **23**, 3731. — *B.* Man mischt bei 0° 5 g Dehydrobenzoylessigsäure mit 30 g Phosphoroxychlorid und 10 g Phosphorpentachlorid, läßt 12 Stdn. stehen und gießt dann in Eiswasser; der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag wird mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, um eine chlorfreie Verbindung zu entfernen, und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert (PERKIN, *Soc.* **47**, 292). — Bräunliche Tafeln (aus Methylalkohol). F: 150—151°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin, leicht in heißem Methylalkohol und in Essigsäure, schwer löslich in Alkalien (P.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 130—150° 2.6-Diphenyl-pyron-(4)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619) und 2.6-Diphenyl-pyron-(4) (S. 387) (F.).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4\cdot C_2H_5$, vielleicht Äthyläther einer Enolform der Dehydrobenzoylessigsäure. *B.* Man digeriert das Silbersalz der Dehydrobenzoylessigsäure mit überschüssigem Äthyljodid in etwas Äther im Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **47**, 283). — Nadeln (aus Benzol). F: 159°. Siedet anscheinend unzersetzt. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Äther und Benzin. — Gibt mit Natriumäthylat in Äther eine gelbe Natriumverbindung. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Mit alkoh. Kali erfolgt Rückbildung von Dehydrobenzoylessigsäure.

2. ***Phthalylbenzoylaceton*** $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ C[:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5] \end{matrix}>O$ (?)[1]. *B.* Durch Einw. der Natriumverbindung des Benzoylacetons auf Phthalylchlorid in Äther (BÜLOW, KOCH, *B.* **37**, 579). — Farblose Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 175°; kaum löslich in Wasser, Äther oder Ligroin, leichter in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester (B., K.). — Liefert beim Kochen der Eisessiglösung mit Zinkstaub α-Benzoyl-α-[phthalidyl-(3)]-aceton(?) (S. 574) (B., K.; vgl. SCHEIBER, *A.* **389** [1912], 146 Anm.), mit überschüssigem Zinkstaub α-[2-Carboxy-benzyl]-α-benzoyl-aceton (Bd. X, S. 834) (B., K.). Liefert beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in essigsaurer Lösung eine bei 63° schmelzende Verbindung (B., K.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Phthalsäure, Benzoylaceton, Acetophenon und Essigsäure (B., K.). Kondensiert sich mit Resorcin in Eisessig-Chlorwasserstoff zu Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-(2-carboxy-phenyl)-3-benzoyl-benzopyranol] oder Anhydro-[7-oxy-4-methyl-2-phenyl-3-(2-carboxy-benzoyl)-benzopyranol] (Syst. No. 2625); analog verläuft die Reaktion mit Phloroglucin (B., *B.* **37**, 1966, 1967, 1968, 1970; vgl. B., *B.* **38**, 474; B., DESENISS, *B.* **39**, 3665). Einw. von Semicarbazid: B., K.; vgl. B., D., *B.* **39**, 2276, 2280; SCH., *A.* **389** [1912], 133. Durch Behandeln mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig bildet sich N-Anilino-phthalimid (Syst. No. 3219) (B., K.; vgl. SCH., *A.* **389** [1912], 133, 150).

Bis-phenylhydrazon $C_{30}H_{24}O_2N_4 = OC<\begin{matrix} O \\ C_6H_4 \end{matrix}>C:C<\begin{matrix} C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

Bis-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{30}H_{22}O_2N_4Br_2 = OC<\begin{matrix} O \\ C_6H_4 \end{matrix}>C:C<\begin{matrix} C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4Br \\ C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$ und

Bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{30}H_{22}O_6N_6 = OC<\begin{matrix} O \\ C_6H_4 \end{matrix}>C:C<\begin{matrix} C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. Die von BÜLOW, KOCH, *B.* **37**, 580 mit

[1]) Vgl. hierzu folgende nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen: SCHEIBER, *A.* **389**, 125; V. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1106; SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 898.

diesen Formeln beschriebenen Verbindungen sind nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von SCHEIBER, *A.* **389**, 133, 150 als β.β-Phthalyl-phenylhydrazin (N-Anilino-phthalimid) (Syst. No. 3219) bezw. β.β-Phthalyl-4-brom-phenyl-hydrazin (Syst. No. 3219) bezw. β.β-Phthalyl-4-nitro-phenylhydrazin (Syst. No. 3219) erkannt worden.

3. **4.5-Dioxo-2-phenyl-3-cinnamoyl-furantetrahydrid, α-Oxo-γ-phenyl-β-cinnamoyl-butyrolacton** $C_{19}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetonoxalester und Benzaldehyd in Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoff (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1237, 1240). — Gelbe Prismen mit 1 Mol. $C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). Verliert den Krystallalkohol bei 100°. F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Sodalösung. — Beim Kochen mit Kalilauge tritt Zersetzung ein.

10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

4.3¹.5¹-Trioxo-3.5-diäthyl-2.6-diphenyl-pyran, 2.6-Diphenyl-3.5-di-acetyl-pyron $C_{21}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C — O — C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf die Kupferverbindung des Benzoylacetons in Benzol-Toluol (VAILLANT, *Bl.* [3] **33**, 458). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 175° und schmilzt bei 178—180°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

11. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_4$.

[4-Benzoyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)]-anhydrid, [4-Benzoyl-naphthalsäure]-anhydrid $C_{19}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, RYCHLIK, *B.* **58** [1925], 2239. — *B.* Neben [4-Benzyl-naphthalsäure]-anhydrid (S. 542) durch Kochen von 5-Benzyl-acenaphthen[1]) mit Natriumdichromat in Eisessig (DZIEWOŃSKI, DOTTA, *Bl.* [3] **31**, 379). Aus 5-Benzoyl-acenaphthen (Bd. VII, S. 521) durch Erhitzen mit Natriumdichromat in Eisessig im Ölbad auf 140—150° (GRAEBE, HAAS, *A.* **327**, 98). — Prismen (aus Eisessig). F: 200—201° (Dz., R., *B.* **58** [1925], 2244 Anm. 13; vgl. G., H.; Dz., Do.). — Liefert bei der Destillation mit Kalk α-Benzoyl-naphthalin (Bd. VII, S. 510) (Dz., WECHSLER, *Bl.* [3] **31**, 924; vgl. G., H.; Dz., R., *B.* **58** [1925], 2239 Anm. 4.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbad entsteht [4-Benzoyl-naphthalsäure]-imid (Syst. No. 3237) (Dz., Do.). Hydroxylamin erzeugt zwei wahrscheinlich stereoisomere Oxime $C_{19}H_{11}O_4N$ vom Schmelzpunkt 190° bezw. 254—255° (G., H.; Dz., Do.; vgl. Dz., R.).

(Formel: OC–O–CO über Naphthalinring, CO·C6H5)

12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. **4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β.γ-diphenyl-β-benzoyl-butyrolacton** $C_{23}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} OC & — & C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot & & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Möglicherweise besitzt die S. 528 behandelte, aus α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton mit Benzoylchlorid erhaltene Verbindung $C_{23}H_{16}O_4$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* **107** [1915], 135.

---

[1]) Die in Bd. V, S. 708 als 4-Benzyl-acenaphthen aufgeführte Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von DZIEWOŃSKI, RYCHLIK, *B.* **58**, 2239 als 5-Benzyl-acenaphthen zu formulieren.

α - Oxo - γ - phenyl - β - [2 - nitro - phenyl] - β - benzoyl - butyrolacton $C_{23}H_{15}O_6N$ = $\begin{matrix} OC\text{——}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Möglicherweise besitzt die S. 528 behandelte, aus α-Oxo-γ-phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-butyrolacton mit Benzoylchlorid erhaltene Verbindung $C_{23}H_{15}O_6N$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* 107 [1915], 135.

2. **4.5 - Dioxo - 3 - phenyl - 2 - benzyl - 3 - benzoyl - furantetrahydrid, α - Oxo - β - phenyl - γ - benzyl - β - benzoyl - butyrolacton** $C_{24}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix} OC\text{——}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Möglicherweise besitzt die S. 530 behandelte, aus α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton mit Benzoylchlorid erhaltene Verbindung $C_{24}H_{18}O_4$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* 107 [1915], 135.

3. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-3-benzoyl-furantetrahydrid, α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-β-benzoyl-butyrolacton** $C_{26}H_{22}O_4$ = $\begin{matrix} OC\text{——}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. Möglicherweise besitzen die S. 531, 532 behandelten, aus α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton mit Benzoylchlorid erhaltenen Verbindungen $C_{26}H_{22}O_4$ diese Konstitution; vgl. indessen HALL, HYNES, LAPWORTH, *Soc.* 107 [1915], 135.

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_5$.

Tetraoxofurantetrahydrid, Dioxobernsteinsäureanhydrid C_4O_5 = $\begin{matrix} OC\text{——}CO \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$.

2.5 - Dioxo - 3.4 - bis - phenylhydrazono - furantetrahydrid, Bis-phenylhydrazonobernsteinsäureanhydrid, Anhydrid des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons $C_{16}H_{12}O_3N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Dioxobernsteinsäure-bis-phenylhydrazons (Bd. XV, S. 383) mit Essigsäureanhydrid (GNEHM, BENDA, *A.* **299**, 120, 123; vgl. ZIEGLER, LOCHER, *B.* **20**, 839). — Feurigrote Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 235° (Zers.) (G., B.). Geht durch Kochen mit 5%iger Natronlauge in 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin-carbonsäure-(3) $C_6H_5\cdot N\langle\begin{matrix} N{=}C\cdot CO_2H \\ CO\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3697) über (G., B.).

2.5-Dioxo-3.4-bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-furantetrahydrid, Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-bernsteinsäureanhydrid, Anhydrid des Dioxobernsteinsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazons] $C_{16}H_{10}O_7N_6$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ OC\cdot O\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Dioxobernsteinsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazons] (Bd. XV, S. 484) auf 110° oder beim Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid (GNEHM, BENDA, *A.* **299**, 115, 116, 117). — Rote Prismen (aus heißem Essigsäureanhydrid); scheidet sich aus verdünnteren kalten Lösungen in orangefarbenen Nadeln ab. Sintert von 255° ab und schmilzt bei 278—280° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, löslich in Benzoylchlorid, am besten löslich in Essigsäureanhydrid. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Natronlauge färbt blau. — Geht beim Kochen mit verd. Sodalösung in Dioxobernsteinsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], beim Kochen mit 10%iger Sodalösung in 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-pyrazolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3697) über.

2.5-Dioxo-3.4-bis-diphenylhydrazono-furantetrahydrid, Bis-diphenylhydrazonobernsteinsäureanhydrid, Anhydrid des Dioxobernsteinsäure-bis-diphenylhydrazons $C_{28}H_{20}O_3N_4$ = $(C_6H_5)_2N\cdot N:C$——$C:N\cdot N(C_6H_5)_2$ / $OC\cdot O\cdot CO$. *B.* Beim Erhitzen von Dioxobernsteinsäure-bis-diphenylhydrazon (Bd. XV, S. 384) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ZIEGLER, LOCHER, *B.* **20**, 843; vgl. GNEHM, BENDA, *A.* **299**, 121). — Rubinrote Prismen (mit grünem Oberflächenschimmer). Bräunt sich bei ca. 190°, sintert über 200° und schmilzt bei 222°; löslich in Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol; löst sich unverändert in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe (Z., L.). — Wird durch Alkali leicht in Dioxobernsteinsäure-bis-diphenylhydrazon zurückverwandelt (Z., L.). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die Lösung in Chloroform entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{23}O_3N_5$ oder $C_{28}H_{21}O_2N_5$ (s. u.) (Z., L.).

Verbindung $C_{28}H_{23}O_3N_5$ = $(C_6H_5)_2N\cdot N:C(CO\cdot NH_2)\cdot C(CO_2H):N\cdot N(C_6H_5)_2$ oder möglicherweise auch $C_{28}H_{21}O_2N_5$ = $(C_6H_5)_2N\cdot N:C$——$C:N\cdot N(C_6H_5)_2$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung des Anhydrids des Dioxobernsteinsäure-bis-diphenylhydrazons (s. o.) in Chloroform (ZIEGLER, LOCHER, *B.* **20**, 844). — Farblose Rhomboeder. F: 191—192°. Unlöslich in starkem Alkohol und in Natronlauge. Entwickelt beim Erwärmen mit Alkalilauge Ammoniak.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. **[Chinon-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid** $C_8H_2O_5$ = $HC\cdot CO\cdot C\cdot CO$ / $HC\cdot CO\cdot C\cdot CO$ $>O$. *B.* Aus [3.6-Dioxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2553) durch Oxydation mit Salpetersäuredämpfen (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 66). — Dunkelziegelrote Blättchen (aus Benzol).

2. **[1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2[1])]-anhydrid** $C_{14}H_{14}O_5$ = $HC<$ $C(CH_3)$—$CO\cdot C:C(CH_3)\cdot CO$ / $CH(CH_3)\cdot CO\cdot C(CH_3)$—$CO$ $>O$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (FEIST, REUTER, *A.* **370**, 85). — *B.* Aus α.γ-Dimethyl-glutaconsäure und Phosphorpentachlorid, neben einer Verbindung $C_7H_7O_2Cl$ (Bd. II, S. 788) (F., R., *A.* **370**, 84). — Krystallpulver. F: 207—208°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Chloroform, ziemlich löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Entfärbt Soda-Permanganatlösung erst nach längerer Zeit. Geht beim Kochen mit Wasser in 1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2[1]) (Bd. X, S. 903) über. Addiert Brom bei 2-tägigem Stehen ohne Lösungsmittel unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_{14}O_5Br_2$ (Krystalle. F: 163°).

Verbindung $C_{15}H_{20}O_4$. *B.* Aus [1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2[1])]-anhydrid (s. o.) durch Einw. von Natriummethylat, neben 1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2[1])-monomethylester (Bd. X, S. 903) (FEIST, REUTER, *A.* **370**, 88). — Krystalle (aus Ligroin). F: 142—143°.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_5$.

1.3.6.8-Tetraoxo-2.2.4.4.5.5.7.7-oktamethyl-xanthenoktahydrid, 1.3.6.8-Tetraoxo-2.2.4.4.5.5.7.7-oktamethyl-oktahydroxanthen $C_{21}H_{28}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bis-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-methan (Bd. VII, S. 908) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, WENZEL, REISMANN, *M.* **26**, 1387). Aus Bis-[2-methoxy-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-methan (Bd. VIII, S. 537) mit Jodwasserstoffsäure (H., W., R.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 190°.

$(CH_3)_2C$—CO—C—CH_2—C—CO—$C(CH_3)_2$ / OC—$C(CH_3)_2$—C—O—C—$C(CH_3)_2$—CO

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_5$.

[Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2')]-anhydrid $C_{18}H_{12}O_5 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}{CO\text{——}O\text{——}CO}>C_6H_4$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) mit 10 Tln. Salzsäure im geschlossenem Rohr auf 100° (ROSER, *B.* 18, 3116). Man löst Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') in Salpetersäure (D: 1,51) und verreibt das ausfallende salpetersäurehaltige Produkt mit Soda (REISSERT, ENGEL, *B.* 38, 3287). — Prismen (aus Alkohol). F: 200—202° (Ro.), 202° (REI., E.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol (Ro.). Geht beim Erhitzen auf den Siedepunkt und beim Lösen in konz. Schwefelsäure in Diphthalidylidenäthan $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{CO}>O$ $\overset{}{=}CH\cdot CH=$ $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2770) über (REI., E.). Löst sich in Alkalien erst beim Kochen, dabei in Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') übergehend (Ro.).

Dianil des [Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2')]-anhydrids $C_{30}H_{22}O_3N_2 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{CO\text{————}O\text{————}CO}>C_6H_4$. *B.* Bei 5-stdg. Erwärmen des [Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2')]-anhydrids mit Anilin auf dem Wasserbad (REISSERT, ENGEL, *B.* 38, 3288). — Körniger Niederschlag. Zersetzt sich bei 190—191°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, kaum löslich in Benzin und Ligroin.

Bis-phenylhydrazon des [Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2')]-anhydrids $C_{30}H_{24}O_3N_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{CO\text{————}O\text{————}CO}>C_6H_4$. *B.* Aus [Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2')]-anhydrid und Phenylhydrazin bei 100° (R., E., *B.* 38, 3289). — Krystalle. F: 242°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Scheidet sich aus der Lösung in alkoh. Kalilauge unverändert ab.

5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_5$.

[Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid $C_{16}H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sublimieren von Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3) (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 9). — Gelbe Blättchen. F: 334—336° (Tetralin-G. m. b. H., SCHROETER, D. R. P. 408117; *C.* 1925 I, 1811). Ziemlich löslich in Alkohol; kaum löslich in Ammoniak, leicht in Natronlauge (ELBS).

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_5$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{18}H_8O_5$.

1. *„Bisdiketohydrindenoxyd"* $C_{18}H_8O_5 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C\underset{O}{\text{—}}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. Diese Konstitution wurde von GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 1167 der im folgenden beschriebenen Verbindung beigelegt, welche aber von RADULESCU, *C.* 1923 III, 1081 als Pentaoxoverbindung der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO\cdot CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ erkannt worden ist. — *B.* Durch Kochen von Dioxy-bisdiketohydrinden (Bd. VIII, S. 557) mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* 31, 1166). — Orangegelbe Nadeln. F: 216—218° (Zers.) (G., L.).

2. *Naphthacendichinon-oxyd* $C_{18}H_8O_5 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-C\text{——}CO}{CO-C\text{——}CO}>C_6H_4$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C). *B.* Durch mehrtägige Einw. von Chlorkalklösung auf Naphthacendichinon (Bd. VII, S. 900) (VOSWINCKEL, *B.* 38, 4020). — Orangefarbene Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt unscharf gegen 240°. Durch Einw. von Natronlauge entsteht die bei 199° schmelzende Säure $C_{18}H_{10}O_6$ (Bd. VII, S. 899).

7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_5$.

1. **Tetraoxo-ms-methyl-dibenzoxanthentetrahydrid** $C_{22}H_{12}O_5$, Formel I oder II. *B.* Man läßt 2,5 g 2.2′-Äthyliden-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] (Bd. VIII, S. 559) mit 15 ccm konz. Schwefelsäure 10 Minuten stehen (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 83).

I. II.

— Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). Geht beim Kochen mit verd. Natronlauge wieder in 2.2′-Äthyliden-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] über. Gibt beim Kochen mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid (Bd. XIII, S. 148), Natriumacetat und Essigsäure das Azin $C_{29}H_{18}O_3N_2$ (Syst. No. 4574).

2. **Tetraoxo-ms-isobutyl-dibenzoxanthentetrahydrid** $C_{25}H_{18}O_5$, Formel III oder IV. *B.* Man kocht 3 g 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit 3 ccm Isovaleraldehyd und 9 ccm Alkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler; ohne das dabei entstehende 2.2′-Isoamyliden-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] zu isolieren, verdunstet man zur

III. IV.

Trockne, löst den Rückstand in 20 ccm heißer Essigsäure, versetzt die eiskalt gehaltene Lösung mit einem abgekühlten Gemisch von 20 ccm Essigsäure und 60 ccm konz. Schwefelsäure und gießt nach einigen Minuten in viel Wasser (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 84). — Orangefarbene Nädelchen (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung etwas oberhalb 200°. — Liefert beim Kochen mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid, Natriumacetat und Essigsäure das Azin $C_{32}H_{24}O_3N_2$ (Syst. No. 4574).

8. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_5$.

1. **1.3-Bis-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-phthalan, Anhydro-phthalylbisdiketohydrinden** $C_{26}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus α.γ-Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (MARCHESE, *G.* 37 II, 304). In besserer Ausbeute bei etwa 1-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 823) mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid (M.). Aus Phthalyl-bis-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 910) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (M.). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Xylol oder Nitrobenzol). F: ca. 325°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Essigsäure und siedendem Benzol. Löslich in warmen Alkalien unter Rotfärbung. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ = $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C:C<\frac{C_6H_4}{O}>CH_2$(?) [farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 275°]. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Phthalyl-bis-diketohydrinden.

2. **Tetraoxo-ms-phenyl-dibenzoxanthentetrahydrid** $C_{27}H_{14}O_5$, Formel V oder VI. *B.* Man läßt 2,5 ccm konz. Salzsäure zu einem kochenden Gemisch von 4 g

V. VI.

2.2′-Benzal-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] (Bd. VIII, S. 560) und 50 ccm Essigsäure zutropfen (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 81). — Orangerote mikroskopische Prismen. Schwärzt

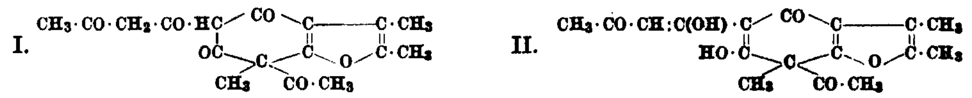
sich gegen 245°. Fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, nur wenig leichter in Chloroform, Benzol und Essigsäure. — Wird durch Kochen mit verd. Natronlauge in 2.2'-Benzal-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] zurückverwandelt. Beim Erhitzen mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid, krystallisiertem Natriumacetat und Essigsäure entsteht ein Azin $C_{34}H_{20}O_3N_2$ (Syst. No. 4574).

9. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_5$.

4.4-Phthalyl-3(CO).2;5(CO).6-dibenzoylen-pyran, Anhydro-trisdiketohydrinden $C_{27}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. VII, S. 910.

E. Pentaoxo-Verbindungen.

Decarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$, Formel I bezw. II, s. Syst. No. 4864.



Register für den siebzehnten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

N.

U.

V.

W.

X.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 131 Zeile 14 v. u. statt: „*Soc.* **53**, 91" lies: „*Soc.* **53**, 191".
„ 260 „ 3 v. o. statt: „2-Methyl-octen-(6)-ol-(4)" lies: „2-Methyl-octen-(6)-ol-(5)".
„ 370 „ 30 v. o. streiche: „ein Gemisch von Butantriol-(1.2.4),".
„ 461 Textzeile 17 v. u. statt: „*C.* **1901** I, 1008" lies: „*C.* **1900** I, 908".
„ 481 Zeile 4—5 v. o. statt: „, desgleichen .... 100°" lies: „. Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° entsteht ein Chlorhydrin $C_5H_{11}OCl$ (S. 384)".
„ 485 „ 14 v. u. statt: „$Na_2S_2O_3$" lies: „$NaHSO_3$".
„ 526 „ 20 v. o. statt: „HENN." lies: „HENNINGER".
„ 809 „ 11 v. o. streiche: „in Wasser".
„ 809 „ 24 v. u. statt: „Syst. No. 2531" lies: „Syst. No. 2492".
„ 896 „ 2 v. u. statt: „$C_8H_9O_5Cl_5$" lies: „$C_8H_9O_5Cl_3$".

Zu Band II.

Seite 100 Zeile 3 v. o. statt: „0,5" lies: „0,497".
„ 100 „ 4 v. o. statt: „1,00" lies: „0,99".
„ 144 „ 12 v. u. nach: „Aus" schalte ein: „dem Acetat des".
„ 656 „ 17 v. o. statt: „2—3" lies: „3—5".
„ 662 „ 14 v. o. statt: „Syst. No. 2651" lies: „Syst. No. 2621".
„ 679 „ 24 v. o. statt: „PCl_5" lies: „PBr_5".
„ 786 „ 17—16 v. u. statt: „Die absolut-alkoholische Lösung des Terebinsäureäthylesters" lies: „mit Äther überschichteten Terebinsäureäthylester" und statt: „*A.* **220**, 225" lies: „*A.* **220**, 255".
„ 794 „ 8 v. u. statt: „bernsteinsäure" lies: „bernsteinsäureanhydrid".
„ 802 „ 15 v. u. streiche: „Acetylchlorid oder".
„ 802 „ 13 v. u. streiche: „; **29**, 1792".
„ 816 „ 10 v. u. statt: „β-Benzal-glutarsäureanhydrid" lies: „ein Estergemisch, das durch Kochen mit Alkalilauge und Ansäuern der entstandenen Lösung β-Benzal-glutarsäureanhydrid gibt".
„ 836 „ 6 v. o. statt: „Syst. No. 195" lies: „Syst. No. 185".

Zu Band III.

Seite 404 Zeile 18 v. u. statt: „entstehen α- und β-Cinensäure" lies: „entsteht α-Cinensäure".
„ 430 „ 15 v. u. statt: „n^{13}" lies: „n_D^{13}".
„ 466 „ 18 v. u. statt: „Syst. No. 2629" lies: „Syst. No. 2619".
„ 578 „ 16 v. o. statt: „*B.* **19**" lies: „*B.* **29**".

Zu Band V.

Seite 465 Zeile 30 v. o. statt: „*A.* **359**" lies: „*A.* **369**".
„ 525 „ 18 v. u. statt: „132" lies: „152".

Zu Band VI.

Seite 115 Zeile 25—24 v. u. streiche: „mit Wechselströmen“.
„ 283 „ 17 v. u. statt: „$C_6H_3O_7N_3$“ lies: „$2C_6H_3O_7N_3$“.
„ 285 „ 30 v. u. statt: „$C_6H_3O_7N_3$“ lies: „$2C_6H_3O_7N_3$“.
„ 287 „ 28 v. o. statt: „$C_6H_3O_7N_3$“ lies: „$2C_6H_3O_7N_3$“.
„ 567 „ 1 v. o. statt: „1342,2“ lies: „1324,2“.
„ 1013 „ 1 v. u. hinter: „Prismen“ füge zu: „Pseudotetragonal (RIVA, *Z. Kr.* **26**, 218; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 203).“
„ 1093 „ 23 v. u. statt: „Syst. No. 2575“ lies: „Syst. No. 2557“.
„ 1133 zwischen Zeile 28 und 29 v. o. schalte ein: „**3-Chlor-1.2.4-trioxy-naphthalin** $C_{10}H_7O_3Cl = C_{10}H_4Cl(OH)_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 3-Chlor-4-oxy-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 304) (ZINCKE, *B.* **25**, 3604). Man kocht 2.3-Oxido-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. XVII, S. 510), in $50^0/_0$iger Essigsäure gelöst, mit einer konzentrierten, wenig Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung (Z.). — Nadeln. F: 142—143°. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4).“
„ 1186 Zeile 5 v. u. statt: „Chinit“ lies: „Quercit“.

Zu Band VII.

Seite 745 Textzeile 26 v. u. statt: „S-Phenyl-thioglykolsäure“ lies: „S-Phenyl-thioglykolsäure-o-carbonsäure“.
„ 745 „ 25 v. u. statt: „*B.* **41**, 3332“ lies: „*B.* **41**, 3333“.
„ 746 „ 9 v. u. statt: „Oxynaphthaldehydsäure“ lies: „Oxynaphthalaldehydsäure“.
„ 842 Zeile 26—27 v. o. streiche: „in Wasser löslichen“.

Zu Band VIII.

Seite 107 Zeile 17 v. o. statt: „2619“ lies: „2614“.
„ 136 statt Zeile 13—6 v. u. setze: „6. ***α-Oxo-γ-methyl-β-salicylal-butan, α-Salicylal-isovaleraldehyd, 2-Oxy-α-isopropyl-zimtaldehyd, α-Isopropyl-o-cumaraldehyd*** $C_{12}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C[CH(CH_3)_2] \cdot CHO$.
Die Struktur eines α-Isopropyl-o-cumaraldehyds ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2385 als 3-Isopropyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 3-Isopropyl-benzopyroxoniumsalze.“

CH═C·CH(CH₃)₂ | O—CH·OH

„ 159 Zeile 2 v. o. statt: „farblos auf“ lies: „mit gelber Farbe (HANTZSCH, *B.* **39**, 3094)“.
„ 434 „ 1 v. u. statt: „*B.* **38**“ lies: „*B.* **37**“.

Zu Band IX.

Seite 75 Zeile 8 v. u. statt: „Pinocampholenolacton“ lies: „Pinodihydrocampholenolacton“.
„ 369 „ 26 v. o. statt: „**11** I, 192“ lies: „**11** II, 192“.
„ 579 „ 23 v. o. statt: „*B.* **25**“ lies: „*B.* **20**“.
„ 717 „ 1 v. o. nach: „zu“ füge hinzu: „dem Lacton der“.
„ 772 „ 1 und 2 v. o. statt: „*A.* **259**“ lies: „*A.* **258**“.
„ 772 „ 7 und 8 v. o. statt: „(Bedingungen nicht näher angegeben)“ lies: „(0,0144 g in 1 ccm alkoh. Lösung)“.
„ 772 „ 11 und 12 v. o. statt: „(Bedingungen nicht näher angegeben)“ lies: „(0,0166 g in 1 ccm alkoh. Lösung)“.
„ 876 „ 16 v. o. statt: „Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht beim“ lies: „Beim“.
„ 876 „ 18—19 v. o. streiche: „; beim Auflösen ..... Säure über“.
„ 970 „ 9 v. u. hinter: „Anhydrid“ füge ein: „durch Erwärmen“.
„ 970 „ 8 v. u. streiche: „bei gewöhnlicher Temperatur“.
„ 974 „ 19 und 17 v. u.: statt: „*Soc.* **69**“ lies: „*Soc.* **71**“.
„ 974 „ 18 v. u. statt: „$C_{18}H_{12}O_5$“ lies: „$C_{16}H_{12}O_5$“.

Zu Band X.

Seite 352 Zeile 11 v. u. statt: „α.δ-Diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure" lies: „α.δ-Diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure".
„ 441 „ 23—24 v. u. streiche: „, von denen die beiden letzteren enantiostereoisomer sein dürften".
„ 445 „ 5 v. u statt: „bei längerem Kochen" lies: „beim Kochen".
„ 445 „ 3 v. u. statt: „Sodalösung" lies: „Kalilauge".
„ 446 „ 6 v. u. statt: „93" lies: „60".
„ 475 „ 17 v. o. statt: „*B.* **25**" lies: „*B.* **20**".
„ 526 „ 23 v. u. statt: „Indenoxal-" lies: „Indenessigsäureoxal-".
„ 751 Textzeile 9 v. u. statt: „$O_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{C(C_6H_5)(O \cdot CH_3)}_{O} \rangle CO$" lies:

„$O_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{C(C_6H_5)(O \cdot CH_3)}_{CO} \rangle O$".

„ 910 Zeile 22 v. u. statt: „*A.* **136**" lies: „*A.* **164**".
„ 998 „ 12—13 v. o. statt: „Aus Opiansäurepseudoäthylester (Syst. No. 2552) (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **37** [1916], 300) in CCl_4 mit Äthylnitrat" lies: „Aus Opiansäureäthylester in CCl_4 mit Acetylnitrat".
„ 1001 „ 7 v. u. und Seite 1002 Zeile 16 v. o. statt: „Syst. No. 2827" lies: „Syst. No. 2624".

Zu Band XI.

Seite 405 Zeile 21 v. o. statt: „**[d-Camphersäure]-sulfonsäure-(2)**" lies: „**[d-Camphersäure]-sulfonsäure-(2^1)**".

Zu Band XII.

Seite 120 Zeile 4 v. u. statt: „14,6°" lies: „–14,6°".
„ 202 „ 11 v. o. statt: „β-butyliden" lies: „crotyliden".
„ 315 Zeilen 21—23 v. o. sind zu streichen.
„ 390 Zeile 1—2 v. o. statt: „5-Oxo-2-phenylimino-thiazoltetrahydrids $C_6H_5 \cdot N:C \langle {}^{S — CO}_{NH \cdot CH_2} \rangle$" lies: „4-Oxo-2-phenylimino-thiazoltetrahydrids $C_6H_5 \cdot N:C \langle {}^{S — CH_2}_{NH \cdot CO} \rangle$".
„ 460 „ 11 v. o. statt: „N.N'-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff" lies: „N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff".
„ 469 „ 9 v. u.: statt: „0,39" lies: „3,9" und statt: „0,38" lies: „3,8".
„ 579 „ 20 v. u. statt: „(T., *B.* **43** [1910], 3299)" lies: „(WOHL, KOCH, *B.* **43** [1910], 3298)".
„ 766 „ 22 v. o. statt: „[Leipzig 1915]" lies: „, Heft VII [Leipzig 1917]".
„ 771 „ 15 v. o. hinter: „Explosivstoffe" schalte ein: „, Heft VI".
„ 914 „ 9 v. o. statt: „äquimolekularer" lies: „gleicher".
„ 1064 Zeilen 4—1 v. u. sind zu streichen.

Zu Band XIII.

Seite 80 Zeile 31—29 v. u. der Satz „Aus Triphenylhydrazin .... *C.* **1907** I, 1789)." ist zu streichen auf Grund der Arbeit von BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2101.
„ 238 Textzeile 7 v. u. statt: „$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{CH_2}_{SO_2} \rangle C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$" lies:

„$H_2N \cdot C_6H_3 \langle {}^{CH_2}_{SO_2} \rangle C_6H_3 \cdot NH_2$".

„ 629 Zeilen 16—18 v. o. sind zu streichen.
„ 629 zwischen Zeile 34 und 35 v. o. schalte ein: „**Benzaminomethyl-phenyl-carbinol** $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Aminomethyl-phenyl-carbinol, Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge (KOLSHORN, *B.* **37**, 2484). — Schuppen (aus Alkohol). F: 144—145,5°."

Zu Band XIV.

Seite 89 Zeile 30 v. o. statt: „$C_{14}H_{20}ON_2$“ lies: „$C_{17}H_{20}ON_2$“.
„ 228 die zu Textzeile 16 v. u. gehörige Formel des Chrysochinons ersetze durch:

CO·CO

„ 295 Zeile 12 v. o. statt: „$C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$“ lies: „$HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$“.
„ 295 die zu Zeile 23—24 v. o. gehörige Formel ersetze durch:

OH, CO, ·OH, HO·, CO, N

„ 295 Zeile 13 v. u. statt: „$C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$“ lies: „$HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$“.
„ 299 „ 9 v. o. streiche: „(s. u.)“.
„ 334 „ 5 v. u. statt: „Gelbliche oder rötliche“ lies: „Farblose“.
„ 427 „ 20 v. u. statt: „alkoh.“ lies: „methylalkoholischem“.

Zu Band XV.

Seite 67 Zeile 2 v. o. statt: „—366,5“ lies: „—378,1“.
„ 67 „ 3 v. o. nach: „27, 545“ füge zu: „; 31, 948“.
„ 67 „ v. o. nach: „887“ füge zu: „, 948“.
„ 67 „ 9 v. o. statt: „—167“ lies: „—177“.
„ 102 „ 25 v. o. statt: „1-Phenyl-3-oxy-pyrazolidin“ lies: „1-Phenyl-4-oxy-pyrazolidin“.
„ 574 „ 12 v. u. statt: „Syst. No. 3087“ lies: „Syst. No. 3085“.
„ 720 Spalte 2 zwischen Zeile 25 und 26 v. u. schalte ein: „— $C_9H_{12}O_2$ 29.“

Zu Band XVI.

Seite 676 Teile 18 v. o. statt: „**1.3-Bis-nitramino-**“ lies: „**1.3-Dinitramino-**“.

Zu Band XVII.

Seite 45 Textzeile 12 v. u. statt: „Syst. No. 2463“ lies: „Syst. No. 2643“.
„ 222 „ 8 v. u. statt: „2310“ lies: „230“.
„ 338 Zeile 4 v. o. statt: „pentachlorid“ lies: „pentabromid“.



Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT